



TITLE:

生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器による窒素除去に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

西村, 文武

CITATION:

西村, 文武. 生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器による窒素除去に関する研究. 京都大学, 1996, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1996-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3110549>

RIGHT:

新 制

工

1026

京大附図

生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器による
窒素除去に関する研究

1996年

西村 文武

生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器による
窒素除去に関する研究

1996年

西村文武

目 次	頁
第1章 序論	1
第1節 概説	1
第2節 生物学的窒素除去法と硝化阻害	2
1-2-1 生物学的硝化脱窒	2
1-2-2 付着生物型反応器	4
1-2-3 硝化阻害	5
第3節 本論文の目的と構成	10
引用・参考文献	12
第2章 生物ゼオライト反応器での高濃度アンモニア性窒素の 処理特性に関する研究	15
第1節 概説	15
第2節 ゼオライトによるアンモニア性窒素のイオン交換・吸着特性と 生物学的再生機構に関する検討	18
2-2-1 概論	18
2-2-2 研究方法	18
2-2-3 結果および考察	20
第3節 生物ゼオライト反応器でのアンモニア性窒素除去特性と操作因子	23
2-3-1 概論	23
2-3-2 研究方法	23
2-3-3 結果および考察	26
第4節 結語	31
引用・参考文献	33
第3章 生物活性炭反応器での硝化阻害有機物質含有廃水からの アンモニア性窒素の除去特性に関する研究	35
第1節 概説	35
第2節 汚泥乾燥工程廃水の水質および生物学的処理特性	35
3-2-1 概論	35
3-2-2 研究方法	37
3-2-3 結果および考察	40
第3節 硝化阻害物質の活性炭吸着性及び生物分解性	44
3-3-1 概論	44
3-3-2 研究方法	44
3-3-3 結果および考察	46
第4節 パイロットプラントによる処理特性と操作因子の検討	48
3-4-1 概論	48
3-4-2 研究方法	48
3-4-3 結果および考察	50
第5節 結語	54
引用・参考文献	56
第4章 生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器による 汚泥乾燥工程廃水の処理特性に関する研究	57
第1節 概説	57
第2節 研究方法	57
4-2-1 概論	57

	頁
4-2-2 連続通水処理実験	58
4-2-3 連続通水処理実験での有機物除去活性、硝化活性 および脱窒活性の測定	61
4-2-4 付着微生物量の把握	61
第3節 結果および考察	63
4-3-1 連続通水処理実験での処理特性と操作因子	63
4-3-2 生物量と活性	76
4-3-3 濃度負荷変動実験	81
第4節 結語	82
引用・参考文献	84
第5章 反応機構のモデル化と設計・操作因子に関する研究	85
第1節 概論	85
第2節 数理モデル	85
第3節 モデルの検証	97
第4節 最適設計因子と操作条件に関する検討	100
第5節 結語	102
引用・参考文献	103
第6章 結論	104
謝辞	109

第1章 序論

第1節 概説

生活用水や産業用水の需要量の増大に加え、親水や修景など水資源利用の多目的化や、おいしい水、安全な水への関心の高まりに代表される水の質的向上の要求など、近年の水資源への要求は量的、質的にますます高まりつつある。しかしながら一方の水資源供給においては量的な問題もさることながら、質的な面で数々の問題点が指摘されており、その多くは未解決あるいは解決の目途すら立っていないのが実状である。なかでも湖沼や内湾などの閉鎖性水域における富栄養化およびそれに伴う種々の水質汚濁問題の深刻化は非常に憂慮されており、その対策・解決が強く望まれているところとなっている。

これらの社会的背景から、わが国の湖沼および海域における栄養塩に起因する富栄養化防止対策として平成4年4月からの湖沼水質保全特別措置法の第2次計画に基づく規制強化、平成5年10月1日からの海域の環境基準、排水基準施行による規制強化が打ち出され、下水処理場を含む特定事業所等においては、BOD、COD除去を主とした従来の廃水処理法から窒素、リン除去まで可能な高度処理法への変更が早急に求められるようになってきた。なかでもアンモニア性窒素は、都市下水や多くの産業廃水中の主要な窒素成分であることに加え浄水工程での塩素消費物質でもあることから、その除去が重要でかつ必要な事項として特に関心が持たれている。

窒素含有廃水の処理法にはこれまでに多くの方法が考案され研究開発されており、特にわが国においてはし尿処理という独特の社会的必要性が存在したこともあり、様々な処理法が検討されてきた。そしてその一部は既に実用化されている。これらは大別して物理化学的処理法と生物学的処理法に分けられる。現在検討されている物理化学的処理法の種類と処理特性を表1-1にまとめて示す。これらはいずれも安定した処理効果を期待しうが、多くは必要エネルギーやコスト面で難があり、現在実用化レベルにあるものはゼオライトを用いたイオン交換(吸着)法と不連続点塩素処理法である。しかしながらこれらも高濃度アンモニアを含有する再生廃液の問題や副生成物の問題がある。一方、生物学的硝化脱窒法は、コスト面で有利であり、しかも最終的な産物が窒素ガスであり環境での窒素循環に組み込めるという利点があることから生活系廃水処理においては、実用化しうる処理法として最も有望視されている。しかしながら、汚泥処理返流水や一部の産業系廃水においては、生物活性阻害物質が含まれ、生物処理が困難となる場合がある。また負荷変動の激しい廃水の場合には生物処理では安定性の問題もある。従ってこのような廃水の処理には、物理化学的処理と生物学的処理の各々の特徴を組み合わせた技術改革が必要となると考えられる。

本研究では、硝化阻害物質ならびにアンモニア性窒素を高濃度に含有する廃水の処理法として、吸着剤等の物理化学的活性を有する素材を反応器内で微生物付着担体として用い、生物学的窒素除去法と、物理化学的窒素除去法の双方の特徴を取り入れるとともに各々の処理法の欠点を相補う処理法の開発を試みる。

表 1-1 物理化学的窒素除去法

処理方法	原理	処理対象形態	処理後の形態	備考
アンモニアストリッピング法	廃水のpHを上げ、遊離アンモニアを気体として放散させる。 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	NH_4^+	NH_3	温度の影響が大きい。アンモニアガスの処理の問題がある ¹⁾ 。
イオン交換法 (ゼオライト法、イオン交換樹脂法) ²⁾	ゼオライトおよびイオン交換樹脂にアンモニウムイオンおよび亜硝酸、硝酸イオンを吸着させる。 $\text{Z-Na} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Z-NH}_4 + \text{Na}^+$ $\text{R-SO}_3\text{Na} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{R-SO}_3\text{NH}_4 + \text{Na}^+$ $\text{R} \equiv \text{NOH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{R} \equiv \text{NNO}_2 + \text{OH}^-$ R:イオン交換樹脂母体 R-SO ₃ Na:強酸性陽イオン交換樹脂 R≡NOH:強塩基性陰イオン交換樹脂	NH_4^+ NO_2^- NO_3^-	NH_4^+ NO_2^- NO_3^-	前処理を行えば除去率が高い。反応速度は速い。再生時の高濃度廃水処理の必要がある。カラム再生、コストの問題がある ³⁾ 。
不連続点塩素処理法	クロラミン態で反応させ、ガス化 $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$ $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$	NH_4^+	N_2 , N_2O	高い除去率が得られる。多量の塩素が必要。コストが生下水中のアンモニア性窒素濃度に大きく依存。クロラミン、有機塩素化合物の副生成の恐れがある ⁴⁾ 。
オゾン酸化法	Br ⁻ 存在下でのオゾンによる酸化、脱窒 $\text{Br}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO}^- + \text{O}_2$ $2\text{NH}_3 + 3\text{HOBr} \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 3\text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O}^{4,6)}$	NH_4^+	N_2	検討段階
ストラバイト回収法	リン酸マグネシウム6水和物として回収。 $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^{7)}$	NH_4^+	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NH_4^+ 、P濃度の高いケースに適用
電気透析法 ⁸⁾	陽、陰イオン交換膜を設置した槽に直流電流を流し各イオンを膜分離。	NH_4^+ NO_2^- 、 NO_3^-	NH_4^+ NO_2^- 、 NO_3^-	イオン交換膜、電極の耐久性に問題がある。
逆浸透法	圧力下での逆浸透膜による膜ろ過。	NH_4^+ NO_2^- 、 NO_3^-	NH_4^+ NO_2^- 、 NO_3^-	膜汚染、膜洗浄の必要がある。
超臨界水酸化法	廃水を高臨界水状態とし、酸化分解。	NH_4^+	N_2	高温高圧下での運転性による危険性がある。
Van Slyke型反応 ⁹⁾	$\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	NO_2^- 、 NH_4^+	N_2	検討段階

第2節 生物学的窒素除去法と硝化阻害

1-2-1 生物学的硝化脱窒

生物学的硝化脱窒法は、廃水中のアンモニア性窒素を好気性条件下でアンモニア酸化菌および亜硝酸酸化菌により順次亜硝酸および硝酸に酸化し、次にこれらを実無酸素条件下で脱窒菌により N_2 等にガス化し、窒素を廃水中から除去する方法である。硝化および脱窒の反応式を表1-2に、またそれらの化学量論等について表1-3にまとめて示す。

硝化反応には水温、溶存酸素濃度、アンモニア性窒素濃度、pHが影響することから、これらの環境条件を適切に制御することが重要な操作条件となる。また硝化菌の増殖速度は他栄養性細菌のそれよりも小さいことから、反応器中に硝化菌を確実に保持することも重要な設計・操作条件となる。具体的にはSRT、A-SRTを指標として論ぜられる¹⁰⁾。同様に脱窒反応においては水温、酸化態窒素濃度、溶存酸素濃度、水素供与体としての有機物濃度、pH、ORP等が影響し、これらを適切に制御することが重要となる。

硝化と脱窒は、DO、有機物濃度など運転管理上相反する操作を求められる点があり、生物学的硝化脱窒プロセスでは硝化、脱窒の個々の操作に加え、プロセス中でのこれらの

組み合わせ方法が重要となってくる。特に好気部、無酸素部を確実に現出させることが必要であり、オキシデーションディッチ法等のようにそれらを空間的に現出させる方法や回分式活性汚泥法のように時間的に現出させる方法、あるいはそれらを組み合わせた方法など様々な方法が検討され用いられている^{11,12,13,14)}。

一方、生物反応器は浮遊生物型反応器と付着生物型反応器に分けられる。浮遊生物反応器の主なものは、三相汚泥システム、二相汚泥システム、一相汚泥システム、および一相汚泥循環システムである。わが国の下水処理ではアルカリ度や水素供与体の添加の必要がないという利点から、一相汚泥循環システムが一般に用いられている。いずれの方式においても、一般の都市下水では、水温15℃までの対応としてMLSSは、2000～3000mg・L⁻¹程度

表 1-2 生物学的硝化および脱窒の反応式¹⁵⁾

硝化	アンモニア酸化	$\text{NH}_4^+ + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	(-ΔG=68.9kcal)	(1-1)
	亜硝酸酸化	$\text{NO}_2^- + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	(-ΔG=18.2kcal)	(1-2)
	合計 (全体)	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$		(1-3)
脱窒	亜硝酸から	$\text{NO}_2^- + 3\text{H}(\text{水素供与体}) \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$		(1-4)
	硝酸から	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}(\text{水素供与体}) \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$		(1-5)

表 1-3 生物学的硝化および脱窒の化学量論等 (宗宮によるものに一部追加¹⁶⁾)

	生物学的硝化		生物学的脱窒	有機物の好氣的代謝
	アンモニア酸化	亜硝酸酸化		
反応に関与する微生物	自栄養性細菌4属5種 ^{17,18,19)} 主に <i>Nitrosomonas</i> (グラム陰性無孢子)	自栄養性細菌3属3種 ^{17,18)} 主に <i>Nitrobacter</i>	他栄養性通性嫌気性細菌*) (<i>Pseudomonas, Achromobacter, Micrococcus, Bacillus</i> etc)	好気性および通性嫌気性細菌
炭素源	CO ₂	CO ₂	有機物*)	有機物
エネルギー源	化学エネルギー	化学エネルギー	化学エネルギー	化学エネルギー
水素供与体	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	有機物*) 亜硝酸異化的還元 0.214mgH・mgN ⁻¹ 硝酸異化的還元 0.357mgH・mgN ⁻¹	有機物
半飽和定数	0.1	0.1		
電子受容体	O ₂	O ₂	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	O ₂
溶存酸素	>0、	>0、	0 mgN・L ⁻¹	存在すればよい
半飽和定数	K _{DO} =1-3 mgN・L ⁻¹	K _{DO} =1-3 mgN・L ⁻¹	あるいは0 mgN・L ⁻¹ 近く**)	
アルカリ度	NH ₄ ⁺ -N 1g酸化に7.14gのアルカリ度を消費	変化せず*	NO _x ⁻ -N 1gの還元に対し3.57gのアルカリ度が生成	有機態窒素1gの脱アミノに対し3.57gのアルカリ度が生成
酸素消費	NH ₄ ⁺ -N 1g酸化に3.43gのO ₂ が必要	NO ₂ ⁻ -N 1g酸化に1.14gのO ₂ が必要	水素供与体1g(as H)に対しNO ₂ -Nで4.67、NO ₃ ⁻ -Nで2.80g必要	水素供与体1g(as H)に対しO ₂ 8g必要
至適pH	7-8.5	6-7.5	6-8	6-8
至適水温	30℃前後	30℃前後	34-37℃	15-25℃
温度係数	θ=1.10-1.13 ^{20, 21)}	θ=1.07-1.10	θ=1.06-1.08 ^{22, 23)}	θ=1.00-1.04
比増殖速度 [d ⁻¹]	0.21-1.08	0.28-1.44	好氣的代謝時の1/2-1/2.5	1.2-3.5
反応速度	7mgN・(gMLVSS・h) ⁻¹	7mgN・(gMLVSS・h) ⁻¹	2-8 mgN・(gMLSS・h) ⁻¹ 0.8 mgN・(gMLSS・h) ⁻¹ (内生脱窒) ²⁴⁾	70-780 mgBOD・(gMLSS・h) ⁻¹
収率	0.04-0.15 mgVSS・mgN ⁻¹ 15)	0.02-0.07 mgVSS・mgN ⁻¹ 15)	0.3-0.35 mg・mg ⁻¹ 15, 25)	0.5 mg・mg ⁻¹

*)自栄養性細菌も報告されている^{26, 27, 28)}。

**)菌の種類によっては、DOが3mg・L⁻¹程度でも生ずる^{29, 30)}。

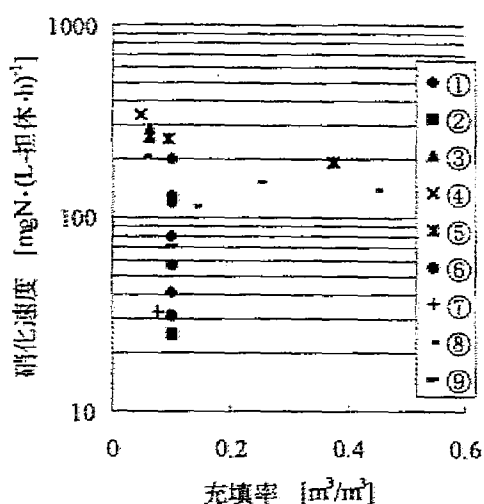
で、硝化のためには、6時間～10時間程度の反応槽での滞留時間が必要であり、また脱窒のためには、4～6時間程度の滞留時間が必要である。そして冬期での硝化細菌の十分な保持のためにSRT(A-SRT)として、10～15日を維持する必要があることが知られている^{31,32)}。

1-2-2 付着生物型反応器

より効果的な硝化脱窒反応器の開発の観点から、付着生物型(生物膜型)反応器の開発が試みられるようになった。この反応器は、微生物反応器に充填されたろ材や付着担体に付着増殖した微生物を活用するものであり、汚泥の分離返送システムを有しておらず、維持管理が比較的容易である。またSRTは、微生物の剥離および死滅に支配されるので比増殖速度の小さい微生物も付着性であれば、残留しうることになる。近年これらの特性が注目され、さらに付着性良い担体を開発することで反応器内微生物量を増加させ効率化を図る目的で、種々の反応器や担体の開発が試みられている。付着生物型反応器は大きく分けて固定床式、回転円盤式、流動床式およびろ過式がある。表1-4にそれらの特徴および重要な操作因子をまとめる。これらの中で流動床方式は、付着担体を反応器の中で流動させ、生物と除去対象物とを接触させる方式であり、液側境膜の影響を小さくできることや閉塞の問題がなく、注目されつつある。近年、生物付着性の良い、流動させやすい、耐久性のある、安価である等の良好な担体の開発とともに多くの研究がなされている。この反応器の重要な操作因子の一つは、担体投入率である。現在実用化されつつある担体について、それらへの付着微生物の硝化および脱窒活性の比較を図1-1および図1-2に示す。硝化速度は担体や下水の組成により異なるが、有機物が少なく硝化のみであれば、 $100 \text{ [mgN} \cdot (\text{L担体} \cdot \text{h})^{-1}]$ 程度が期待できる。また担体投入率は $0.1 \text{ [m}^3\text{担体容積} \cdot \text{m}^3\text{反応槽容積}]$ 程度が多い。これらの値を用いれば、硝化であれば3～4時間で処理可能なことがわかる。また脱窒についても同様な値が示されている。またこの方式の一つとして、包括固定化法があり、下水

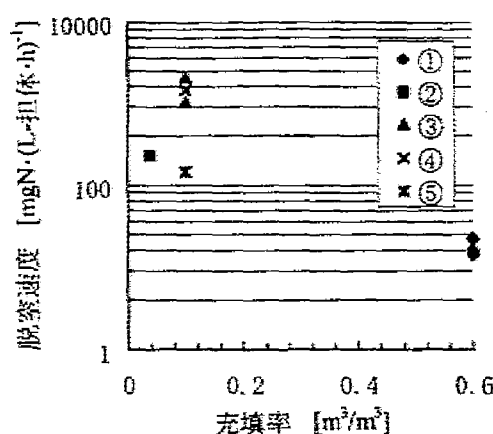
表 1-4 付着微生物反応器

形式	設計・操作因子	備考
ろ過式	空筒速度 $25 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ろ床深さ 2m程度 空気挿入率 7程度 (G/L比)	好気性ろ床 粗いろ材を充填したろ過筒の 底部から気泡を通過 廃水は上部から下降流で流入
回転円盤式	水量円盤面積負荷率 都市下水 硝化率 90% $60 \text{ L} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 脱窒率 90% $140 \text{ L} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	硝化槽:半浸漬 脱窒槽:上部を閉塞させ、円盤全体 を水没させ低速回転
固定床式	比表面積 $100\text{--}150 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$	液が流動し、生物と除去対象物を 接触→液側境膜影響が大きい 閉塞等の問題あり 硝化脱窒の研究例は少ない
流動床式	担体投入率 10% 硝化速度 $100 \text{ mgN} \cdot (\text{L担体} \cdot \text{h})^{-1}$	図1-1、図1-2参照



- | | | | |
|---|------------|---------|-----------------------|
| ① | ポリウレタンフォーム | 人工廃水 | 20℃ ²⁸⁾ |
| ② | ポリウレタンフォーム | 都市下水 | 15℃ ²⁸⁾ |
| ③ | 活性炭 | 汚泥乾燥工程 | |
| | | スクラバー廃水 | 30℃ ²⁹⁾ |
| ④ | ゼオライト | 人工廃水 | 20℃ ³⁰⁾ |
| ⑤ | 活性炭 | 生活廃水 | 15℃ ³¹⁾ |
| ⑥ | 活性炭 | 都市下水 | 15℃ ³²⁾ |
| ⑦ | 活性炭 | 人工廃水 | 15℃ ³³⁾ |
| ⑧ | PVA固定化 | 人工廃水 | 27℃ ³³⁾ |
| ⑨ | ポリプロピレン | 人工廃水 | 18~31℃ ³⁴⁾ |

図 1-1 流動床型反応器での硝化速度と担体投入率



- | | | | |
|---|------------|---------|-----------------------|
| ① | PVA ゲル | 都市下水 | 15-30℃ ³⁵⁾ |
| ② | 活性炭 | 汚泥乾燥工程 | |
| | | スクラバー廃水 | 30℃ ³⁶⁾ |
| ③ | 砂 | 最終沈殿池 | |
| | | 流出水 | 11-29℃ ³⁷⁾ |
| ④ | ポリウレタンフォーム | 人工廃水 | 20℃ ³⁸⁾ |
| ⑤ | ポリプロピレン | 人工廃水 | 18~31℃ ³⁴⁾ |

図 1-2 流動床型反応器での脱窒速度と担体投入率





処理で用いられる包括固定化法は、溶液は自由に通過するが微生物は通過できない高分子ゲルの細かい格子の中に有用な微生物を取り囲む格子型が主であり、比増殖速度の遅い硝化菌を固定化して活用することがなされる。固定化材料としては、PVAやPEGが用いられるが、比較的細かな担体を反応槽内に保持する必要があることから、分離装置の設置が必要となる。また、包括固定化担体の硝化速度は $79.1 \exp(0.0315) [\text{mgN} \cdot (\text{L担体} \cdot \text{h})^{-1}]$ と式示されることが報告されており³³⁾、15℃では $127 \text{ mgN} \cdot (\text{L担体} \cdot \text{h})^{-1}$ となる。担体添加率10%では、硝化速度は $12.7 \text{ mgN} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ となり、 $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のアンモニア性窒素を硝化するには約3時間であることがわかる。この場合の脱窒は浮遊生物反応器とすることが多い。

1-2-3 硝化阻害

硝化菌は、多くの物質に関して他栄養性細菌と比較して低濃度で、阻害を受けることが報告されている。表 1-5に硝化阻害を及ぼす物質についてまとめる。硝化菌がこのように多くの物質について阻害を受けるのは、硝化に特有な電子伝達系の酵素によるものと考えられている。図 1-3に *Nitrosomonas europaea* の電子伝達系、および反応に関与する酵素系について示す。この中でアンモニアモノオキシゲナーゼ(AMO)、ヒドロキシルアミンオキ

シダーゼ(HAO)、チトクローム c-554 の 3 者が硝化に特有であり、硝化阻害はこれらの酵素活性の阻害によるものと考えられている³⁰⁾。また、シアンについても酵素学的に阻害の機構が明らかにされており、これは、硝化菌を含む好気性生物の主たる末端酸化酵素であるチトクロムオキシダーゼの 3 価の鉄と可逆的に強く結合してこの活性を阻害するためである³⁴⁾。汚泥処理工程や鉄鋼業からの廃水などアンモニア性窒素含有廃水中にはシアン、フェノール類などの硝化阻害物質が含有されていることがあり³⁵⁾、これら廃水中のアンモニア性窒素を生物学的に効率的に処理する際には、硝化阻害を除去、低減させる必要がある。

表 1-5 硝化活性に障害を及ぼす物質^{40,41,42)}

(有機)化合物	分子(構造)式	硝化能を75%に減少させる濃度	
		ppm	mol
Thiourea チオウレア	$\text{NH}_2-\text{C}(\text{S})=\text{NH}_2$	0.075	1×10^{-6}
Thioacetamide チオアセトアミド	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{S})=\text{NH}_2$	0.14	1.9×10^{-6}
Thiosemicarbazide チオセミカルバジド	$\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{S})=\text{NH}_2$	0.18	2×10^{-6}
Methylisothiocyanate メチルイソチオシアン酸	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	0.8	1.1×10^{-5}
Allylisothiocyanate アリルイソチオシアン酸	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	1.9	1.9×10^{-5}
Dithio-oxamide (rubeanic acid) ジチオキサイド(ルベアン酸)	$\text{NH}_2-\text{C}(\text{S})_2-\text{C}(\text{S})_2-\text{NH}_2$	1.1	9.2×10^{-6}
Sodium methyl dithiocarbamate メチルジチオカルバートナトリウム	$\text{NH}_2-\text{C}(\text{S})_2-\text{CH}_3 \cdot \text{Na}$	0.9	7×10^{-6}
Sodium dimethyl dithiocarbamate ジメチルジチオカルバートナトリウム	$\text{CH}_3-\text{N}(\text{C}(\text{S})_2)-\text{CH}_3 \cdot \text{Na}$	13.6	9.5×10^{-5}
Potassium thiocyanate チオシアン酸カリウム	$\text{K}-\text{S}-\text{C}=\text{N}$	>300	$>3 \times 10^{-3}$
Dimethyl ammonium dimethyl dithiocarbamate ジメチルアンモニウムジメチルジチオカルバート	$\text{CH}_3-\text{N}(\text{C}(\text{S})_2)-\text{CH}_3 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$	19.3	11.6×10^{-3}
Sodium cyclopentamethylene dithiocarbamate シクロペンタメチレンジチオカルバートナトリウム	$\text{C}_5\text{H}_9-\text{N}(\text{C}(\text{S})_2)-\text{Na}$	23	10.5×10^{-3}
Piperidinium cyclopentamethylene dithiocarbamate シクロペンタメチレンジチオカルバートピペリジニウム	$\text{C}_5\text{H}_9-\text{N}(\text{C}(\text{S})_2)-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_9)$	57	2.3×10^{-4}
Methyl thiuronium sulphate		6.5	2.3×10^{-5}
Benzyl thiuronium chloride		4.9	2.4×10^{-4}
Tetramethyl thiuram monosulphate テトラメチルチウラムモノスルファイト	$\text{S}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{S}(\text{CH}_3)_2$	~50	2.3×10^{-4}
Tetramethyl thiuram disulphate テトラメチルチウラムジスルファイト	$\text{S}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{S}(\text{CH}_3)_2$	~30	1.2×10^{-4}
Phenol フェノール		5.6	6×10^{-5}
o-cresol オルトクレゾール		12.8	1.2×10^{-4}
m-cresol メタクレゾール		11.4	1.06×10^{-4}
p-cresol パラクレゾール		16.5	1.53×10^{-4}

(有機)化合物	分子(構造)式	硝化能を75%に	減少させる濃度
		ppm	mol
Dichlorophen ジクロロフェン(2,2'- ジクロロフェン(4-クロロフェン))		>50	$>1.8 \times 10^{-4}$
2,4-dinitrophenol 2,4-ジニトロフェノール		>150	$>8.3 \times 10^{-4}$
Allyl alcohol アリルアルコール(2-プロペニ-1-オール)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	19.5	3.4×10^{-4}
Allyl chloride 塩化アリル(3-クロロプロペン)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	180	2.4×10^{-2}
Diallyl ether ジアリールエーテル(アリルエーテル)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	100	1×10^{-3}
Sodium cyanide シアン化ナトリウム	HCN	0.65	2.4×10^{-5}
Anilin アニリン		7.7	1.3×10^{-3}
Dimethyl-parranitrosoanilin ジメチル-p-ニトロソアニリン		19	1.3×10^{-4}
Guanidine carbonate グアニジン炭酸塩	$[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}]_2=\text{H}_2\text{CO}_3$	16.5	9.2×10^{-5}
Skatole スカトール(3-メチルインドール)		7.0	5.3×10^{-5}
Strychnine hydrochloride ストリキニ塩酸塩	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$	175	4.3×10^{-4}
2-chloro-6-trichloromethyl-phridine 2-クロロ-6-トリクロロメチルピリジン		100	0.46×10^{-3}
Ethyl urethane カルバミン酸エチル	$\text{NH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	>250	$>2.1 \times 10^{-3}$
Ethlene diamine tetra-acetic acid エチレンジアミン四酢酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \quad \text{CH}_3\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{COOH} \quad \text{CH}_3\text{COOH} \end{array}$	350	1.2×10^{-3}
Hydrazine ヒドラジン	NH_2-NH_2	58	1.8×10^{-3}
Methylene blue メチレンブルー		>100	$>3.1 \times 10^{-4}$
Carbon disulphide 二硫化炭素	$\text{S}=\text{C}=\text{S}$	35	0.46×10^{-3}
Aceton アセトン	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	840	1.5×10^{-2}
8-hydroxyquinoline 8-ヒドロキシキノリン		73	5×10^{-4}
Streptomycin ストレプトマイシン	$\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_{12}$	>400	6.9×10^{-4}

Chloropicrin トリクロロピクリン(トリクロロニトロタン)	CCl ₃ NO ₂	殺虫、殺菌剤、薰蒸剤 低級ハロゲン化7メキル基	
クロロプロファン(カーバメイト系の除草剤)		80ppm で完全阻害	
メニオン(フェニル尿素系)		40ppm まで全く影響無	
リニオン(フェニル尿素系)		阻害無(100ppm 以上で阻害有)	
デイクロン(フェニル尿素系)		ニトロソモナスに阻害 ニトロバクテリアにはなし	デイクロンの分解産物
DMU [3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methyl-urea]		ニトロソモナスに阻害 ニトロバクテリアにはなし	酸7メキル系の除草剤プロパニルの分解産物
3,4-DCA (3,4-dichloroaniline)		2.5ppm でニトロソモナスに阻害 ニトロバクテリアにはなし	
ニトリル系の除草剤プロモキニル (3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile)		こちらの方がはるかに強い阻害性	
ニトリル系ジクロロニル(2,6-dichloro-? onitrile)			
トリアジン系の除草剤 シメジン		NH ₄ ⁺ →NO ₂ ⁻ 阻害無 NO ₂ ⁻ →NO ₃ ⁻ 阻害有(5ppm)	
アトリン、プロトリン		シメジンの場合同じ傾向	
PCP			
殺虫剤 DDT		少量では阻害無	
アトリン		阻害有	
デイクロリン		阻害有	
クロロピリン		阻害有	
有機リン系殺虫剤		毒性は強い	分解は早い
殺菌剤 ナーハム ケタク 2653(1,2,5-trichloro-4,6-dinitrobenzene+1,2,3-trichloro-4,6-dinitrobenzene)		100ppm 完全阻害 10ppm で阻害	一般に殺菌剤 草剤よりも硝化阻害 が強く表れる
ボトラン (2,6-dichloro-4-nitroaniline)		10ppm で阻害	ベンゼン環の塩素原子 が減りアミノ基、ニトロ基 がさらに加わ
PCNB (Pentachloronitrobenzenen)		1000ppm でも阻害作用は弱い	るとニトロベンゼンの硝化 阻害が強くなる
TCNB(1,2,4,5-tetrachloro-3-nitrobenzone)		1000ppm でも阻害作用は弱い	
o-CP		1mg・L ⁻¹ 以上で硝化阻害発現	
2,4-DCP		0.04mg・L ⁻¹ で硝化活性を 50%阻害	

硝化抑制剤

AM(2-amino-4-chloro-6-methylpyrimidine)		ASU (guanythiourea)	$\text{NH}_2-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$
MBT(2-mercaptbenzothiazol)		ATC (4-amino-1,2,4-triazol hydrochloride)	$\left[\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{N}-\text{NH}_2 \right] \cdot \text{HCl}$
Dd(dicyandiamide) ジシアジンジアミド	$\text{NH}_2-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{C}\equiv\text{N}$	MT (5-mercapt-1,2,3-triazol)	
ST(2-sulfanilamidethiazole)		NT(2-[(N-nitro)methylamino]-1,3,4-thiadiazole)	
DCS(N-2,5-dichloro phenylsuccinamic acid)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$		

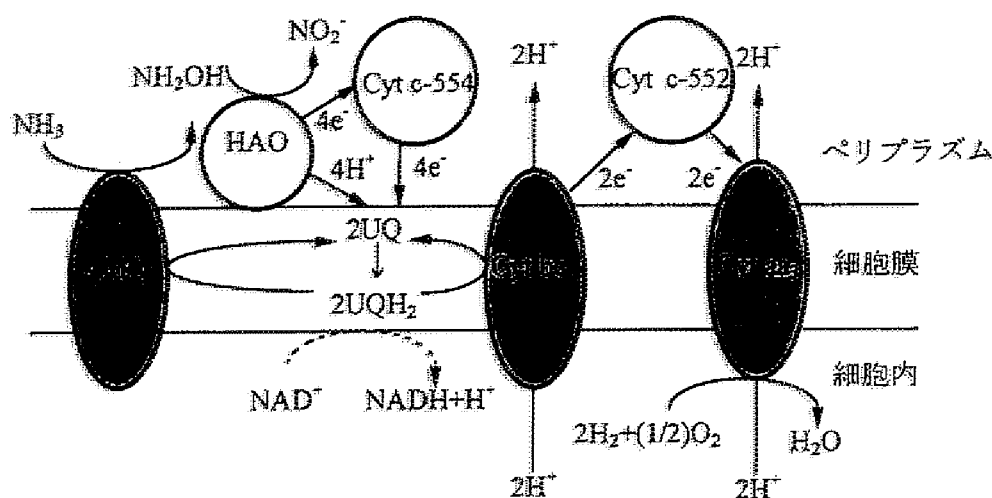


図 1-3 *Nitrosomonas europaea* における硝化反応³⁰⁾

また硝化菌はエネルギーを得るための水素供与体であるアンモニア性窒素自身あるいは亜硝酸性窒素自身によっても阻害を受けることが知られている。その阻害は廃水中の遊離アンモニア濃度、遊離亜硝酸性窒素濃度に依存し、それが $10 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度で発現することが報告されている^{36), 37)}。廃水中のアンモニア性窒素のうち遊離アンモニアが占める割合はpHが高くなるほど高くなり、pH 8では、 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度のアンモニア性窒素濃度で阻害が発現することとなる。この阻害は永久的なものではなく遊離アンモニア性窒素濃度が下がると阻害が除去されることも報告されており、反応器内のアンモニア性窒素濃度を低く保持することも重要な操作因子となる。本研究では、硝化阻害が発現しうる濃度以上のアンモニア性窒素を含有する廃水を高濃度アンモニア性窒素含有廃水として取り扱うこととする。

第3節 本論文の目的と構成

本研究では、このような硝化阻害が生じる可能性のある廃水から有機物およびアンモニア性窒素を除去するために、生物学的処理プロセスに物理・化学的処理プロセスを導入し、かつ融合させる反応器の開発を試みる。この反応器は、比増殖速度の小さい微生物の保持が容易な付着生物型を基礎とし、その生物付着担体としてイオン交換剤でアンモニア性窒素吸着剤であるゼオライトならびに疎水性有機物質等の吸着剤である活性炭を用い、ゼオライトのイオン交換能により液中のアンモニア性窒素濃度を、そして活性炭によりフェノール等の硝化阻害性物質の濃度を阻害発現濃度以下に調整し、かつこれらの担体上に付着増殖した細菌により硝化、有機物分解および脱窒を進行させるものである。本研究では、「生物活性炭」と同様の観点から、イオン交換能を有し、その表面に付着増殖した微生物

による硝化、有機物除去などの微生物活性を有する微生物付着ゼオライトを「生物ゼオライト」と定義し、またそれを用いた反応器を「生物ゼオライト反応器」と定義する。そしてこれらの処理特性を把握し、反応機構を解明するとともに、硝化阻害物質をも含有する高濃度アンモニア性窒素含有廃水の例として、汚泥溶融プロセスの乾燥工程廃ガススクラバー廃水を対象に生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器の処理特性およびその操作因子等について検討を行った。

以下に本論文の構成を示す。次の第2章では、生物ゼオライト反応器での高濃度アンモニア性窒素含有廃水の硝化特性およびイオン交換特性についての人工廃水を対象とした室内実験での結果についてのべる。第3章では、生物ゼオライト反応器および生物活性炭反応器を用い、実廃水の例として汚泥溶融プロセスの乾燥工程廃ガス洗浄スクラバー廃水の処理を行い、この廃水の処理特性ならびに生物ゼオライト、生物活性炭を用いたときの有機物除去および硝化特性ならびに操作因子について検討を試みる。第4章においては、生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器を用い、乾燥工程スクラバー廃水での有機物除去および窒素除去処理特性ならびに操作因子について検討を試みる。第5章においては、以上2,3,4章で得られた結果を基にこれらの反応機構、処理特性を表示しうる数理モデルを作成し、これらを用いて最適な設計・操作因子の検討を行う。以上により得られた結果を第6章にまとめる。

第1章 引用、参考文献

- 1) Culp, R.L.: Denitrification by Ammonia Stripping. Correspondence Conference on Denitrification of Municipal Wastes, Univ. of Massachusetts, Amherst (1973)
- 2) Lauch, r.p. and Guter, G.A.: Ion exchange for the removal of nitrate from well water, *Journal AWWA*, No.5, 83-88 (1986)
- 3) Mercer, B.W., Ames, L.L., et al.: *Journal of WPCF*, 42 part 2, 2, R95 (1970)
- 4) Weber, W.J., Jr.: Denitrification by Breakpoint Chlorination. Correspondence Conference on Denitrification of Municipal Wastes, Univ. of Massachusetts, Amherst (1973)
- 5) T.Ozawa et al.: Application of ozone to closed loop aquaculture 10th Ozone World Congress March, 1991 monaco Proceedings Vol.2 pp.471-482
- 6) 李鉉東、宗宮功、藤長愛一郎: 有機物存在下でのアンモニア性窒素のオゾン酸化 第3回日本オゾン協会年次研究講演会、講演集(1994)
- 7) 津野洋、宗宮功、吉野正章: 硝化槽脱離液からのストラバイトの回収に関する研究 下水道協会論文集 28(324) pp.68-77
- 8) Kopp, R.R.W., Opbergen, G. and Hellekes, R.: Nitrate reduction of well water by reverse osmosis and electrodialysis, *Desalination*, 65, 241-258 (1987)
- 9) 柴田雅秀、諏佐美由紀: 生物による NH_4NO_2 生産を利用した窒素処理法の検討 第28回日本水環境学会年会講演集 pp.58-59 (1994)
- 10) 大庭真治、堺好雄: 単一槽式嫌気好気活性汚泥法における下水処理特性 下水道協会誌論文集 No.12, 31, No.379, pp.16-33 (1994)
- 11) 村松喜八: 特集オキシデーションディッチ法 愛知県豊橋市における実施例 用水と廃水 Vol.26 No.1 pp.36-42 (1984)
- 12) 松野政春: 高根処理場のオキシデーションディッチ法 月刊下水道 Vol.5 No.3. 35 (1982)
- 13) 佐々木康成、津村和志、山本康次、大地佐智子: 窒素、リン同時除去を目的とした2槽式間欠曝気活性汚泥法の原理と処理性能について 下水道協会誌 Vol.31, No.368, pp.16-22 (1994)
- 14) 堺、酒井、岩部、大庭、東: 硝化促進と嫌気好気併用をコンセプトとした水処理施設の設計—単槽式嫌気好気活性汚泥法— 月刊下水道, Vol. 13, No.8, pp.49-53, (1990)
- 15) EPA: Process Design Manual for Nitrogen Removal (1975)
- 16) 宗宮功: 微生物による環境制御、管理技術マニュアル 第4節 栄養塩の除去処理
- 17) R.Y.スタニエ、E.A.エーデルバーク、J.L.イングラム共著、高橋甫、斎藤日向、手塚康彦、水島昭二、山口英世 共訳 微生物学(下)原書第4版 THE MICROBIAL WORLD FOURTH EDITION p.183
- 18) M.P.Star et al.: The Prokaryotes Vol.1&2 Spring Verlag (1986)
- 19) 今井和民: 独立栄養細菌 化学同人 pp.51-63
- 20) 須藤隆一: 廃水処理技術の生物学 産業用水調査会 (1977)
- 21) 橋本奨 et.al.: 活性汚泥法の浄化機構に及ぼす水温の影響に関する動力学的研究 下水道協会誌 Vol.14 No.161 (1977)
- 22) Eckenfelder, W.W. Jr: Development of Tertiary Treatment Methods for Waste Water Renovation Water Pollution Control Vol.1969 pp.584-591
- 23) 宗宮功、津野洋、野村和弘、笹井慎一: 活性汚泥法における有機物除去及び硝化特性の動力学的モデル化に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.27 No.316 pp.23-33 1990
- 24) 渡辺浩基: 実施設におけるステップ流入と嫌気好気法による脱窒脱リンについて 下水道協会誌 Vol.31 No.368 pp.16-22 (1994)
- 25) 市川邦介: 生化学的脱窒素法 発酵工学 第56巻 第5号 pp.606-617 (1978)
- 26) Kurt, M., Dunn, J. and Bourne, J.R.: Biological Denitrification of drinking water using autotrophic organisms with H_2 in a fluidized bed biofilm reactor, *Biotechnol. & Bioeng.*, 29 493-501 (1987)

- 27) 明賀春樹、角田ふで子、楊敏、三宅西作、眞柄泰基 : 水素酸化脱窒細菌の比増殖速度に及ぼす諸因子の検討 水環境学会誌 Vol.17 No.10 pp.669-675 (1994)
- 28) 柳田友道 : 微生物科学 1 学術出版センター pp.159-160
- 29) 山田登志夫 : 好気性脱窒菌の検索と硝化脱窒処理法への活用に関する研究 京都大学博士学位論文 (1993)
- 30) J.GUS KUENREN AND LESLEY A.ROBERTON, "Ecology of nitrification and Denitrification The nitrogen and sulfur cycles". Society for General Microbiology Symposium 42, Cambridge University Press, pp.161-218 (1987)
- 31) 日本下水道事業団技術評価委員会 微生物を利用した窒素および磷除去プロセスの評価に関する第1次報告書 (1986)
- 32) 日本下水道事業団技術評価委員会 微生物を利用した窒素および磷除去プロセスの評価に関する第3次報告書 (1990)
- 33) 日本下水道事業団技術評価委員会 包括固定化担体を用いた硝化促進型循環変法「ペガサス」の評価に関する報告書(1993)
- 34) 今堀和友、山川民夫 生化学辞典 東京化学同人
- 35) 産業公害防止協会 公害防止の技術と法規 水質編
- 36) A.C. Anthonisen, R.C. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid : Journal WPCF Vol.4 8, No.5, pp.835-853, 1976.
- 37) Prakasam, T.B.S AND Loehr, R.C. Microbial Nitrification and denitrification in concentrated wastes : Wat. Res., 859-869, 1972.
- 38) EPA : Process Design Manual for Nitrogen Removal (1975)
- 39) 津野洋、宗宮功、渡辺尚之、松本信行 : ポリリクタンフォーム付着微生物反応器による都市下水のBOD除去及び硝化に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.30 No.357 pp.41-51 1993
- 40) 山田登志夫、宗宮功、津野洋、近藤誠 : ポリリクタンフォーム付着脱窒菌による硝酸性窒素除去に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.30 No.357 pp.52-61 1993
- 41) 西村文武、宗宮功、津野洋、岩部秀樹 : 汚泥乾燥工程スラバー廃水の活性炭流動床による硝化に関する研究 水環境学会誌 第18巻 第6号 489-498 1995
- 42) 津野洋、西村文武、宗宮功 : 生物ゼオライトを用いたアンモニア生窒素の除去特性に関する研究 土木学会論文集 No.503/II-29, 159-166 1994
- 43) 津野洋、宗宮功、渡辺尚之、松本信行 : ポリリクタンフォーム付着微生物反応器による都市下水のBOD除去及び硝化に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.30 No.357 pp.41-51 1993
- 44) 西村文武、宗宮功、津野洋、岩部秀樹 : 汚泥乾燥工程スラバー廃水の活性炭流動床による硝化に関する研究 水環境学会誌 第18巻 第6号 489-498 1995
- 45) 津野洋、西村文武、宗宮功 : 生物ゼオライトを用いたアンモニア生窒素の除去特性に関する研究 土木学会論文集 No.503/II-29, 159-166 1994
- 46) 角田省五、嶋田和夫、青柳由重 : 活性炭流動層を用いた微生物によるアンモニアの硝化 化学工学 第40巻 第8号 1976
- 47) 小島貞男、上原義昭、中沢貴生、荒幡実 : 循環式流動床ろ過による下水の3次処理用水と廃水 Vol.20 No.1 (1978)
- 48) 橋本堤、岩堀恵祐、髙三郎 : 固定化微生物法による低能度汚染水の高度処理に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.27 No.316 61-68 1995
- 49) 堅田智洋、岩部秀樹、武田信生、足立正紀 : 凝集沈澱と生物膜を組み合わせた下水の高度処理システム 第32回下水道研究発表会講演集 pp.436-439 1995
- 50) 岩水恒夫、鬼塚久代、上村毅 : 包括固定化微生物による下水の脱窒処理(3) 第32回下水道研究発表会講演集 pp.454-456 1995
- 51) Fumitake NISHIMURA Isao SOMIYA Hiroshi TSUNO Hideki IWABU : DEVELOPMENT OF A COMBINED BAC AND BZ REACTOR FOR REMOVAL OF NITROGEN IN WASTEWATER FROM SLUDGE DRYING PROCESS IAWQ 18th Biennial International

Conference

- 52) 中野雄介 岩崎誠 宮地有正 流動層方式による脱窒処理 用水と廃水 Vol.18 No.12 (1976)
- 53) 山田登志夫 宗宮功 津野洋 近藤誠 ポリウレタンフォーム付着脱窒菌による硝酸性窒素除去に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.30 No.357 pp.52-61 1993
- 54) 遠矢泰典 生物学的脱窒素法に関する研究(Ⅰ)-硝化作用の支配因子に関する検討- 下水道協会誌 Vol.7 No.74 pp.21-42 1970
- 55) 土壤微生物研究会編 土の微生物 p.368
- 56) 土壤微生物研究会編 土の微生物 p.395

第2章 生物ゼオライト反応器での高濃度アンモニア性窒素の処理特性に関する研究

第1節 概説

ゼオライトは沸石と呼ばれ、化学式では $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (M は Na, K, Ca あるいは Ba で n は価数)、 $x=2\sim10$ 、 $y=2\sim7$ と記される鉱物で、 $(Al, Si)O_4$ 四面体が頂点を共有してつくる三次元網目構造中の空孔にアルカリ・アルカリ土類金属、水分子の入った構造となっている¹⁾。代表的なものとして①等軸晶系；方沸石、ゼオライトP、②三方晶系；リョウ沸石、毛沸石、ゼオライトX、ゼオライトY、③斜方晶系；ソーダ沸石、モルデン沸石(モルデナイト)、ゼオライトT、④単斜晶系；輝沸石、束沸石、濁沸石などがあげられる。これらの構造図を図 2-1に示す。また、わが国における天然産のゼオライトの種類と諸性質について、表 2-1にまとめる。ゼオライトにはその立体網目構造に加え、粘土、土壌の 3～20 倍も高い陽イオン交換容量($50\sim200\text{meq}\cdot100\text{gD.W.}^{-1}$)があり^{2,3)}、陽イオン交換能・吸着能、分子ふるい(モレキュラーシーブ)作用、水分子の脱水-復水作用(ゼオライト水)等、物理化学的な様々な性質を持ち合わせている。さらに、わが国においてはほぼ無尽蔵に存在するといわれており⁴⁾、化学工業、農業および廃水処理分野で触媒、陽イオン交換剤、吸着剤、紙の充填剤、および土地・土壌改良材として用いられている。

特に水処理分野においては、陽イオン交換作用においてアンモニア性窒素を他の陽イオンよりも良くイオン交換・吸着する作用が知られていることやイオン交換反応を用いた処理法では操作が行ないやすいこと、反応が速いこと、飽和したゼオライトの再生の容易さなどもあり、主としてアンモニア性窒素の除去に用いられている。

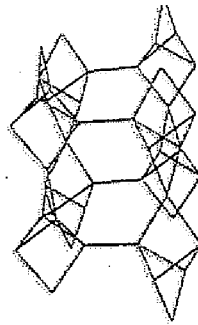
表 2-1 わが国で産出されるクリノタイト、モルデナイトを含むゼオライトの諸性質¹⁾

産地	種類	pH	カチオン	全塩基	交換性塩基含量 ***			
					交換容量	含量	CaO	MgO
*	**	***	***	***			K ₂ O	Na ₂ O
北海道	C	5.6	97.9	331.9	7.1	11.2	21.3	66.4
北海道	C, M	7.1	99.5	279.6	43.4	8.7	13.6	36.3
秋田	C, M	6.5	104.4	223.9	48.8	0.5	25.7	23.0
秋田	M	6.4	176.2	278.8	92.7	0.5	45.8	13.8
秋田	M	6.4	47.7	65.0	24.6	7.3	11.6	15.4
秋田	M	5.4	132.5	259.1	23.8	tr	8.6	91.5
秋田	C	6.2	157.4	254.4	17.8	3.4	59.1	95.9
秋田	C	7.5	150.5	235.2	23.8	3.8	49.1	52.0
山形	C	6.8	170.2	225.0	69.9	tr	63.7	53.7
宮城	M	6.6	125.5	177.5	60.4	17.7	33.0	21.0
福島	M	6.7	183.9	216.6	90.1	3.3	33.9	41.1
栃木	C	8.1	146.1	293.8	10.8	16.3	30.2	98.1
島根	C	6.4	74.2	275.8	36.8	tr	33.0	18.8
島根	M	6.9	130.3	258.5	39.3	1.4	6.8	84.0
鹿児島	C	6.6	129.6	282.9	74.0	1.7	68.2	24.2

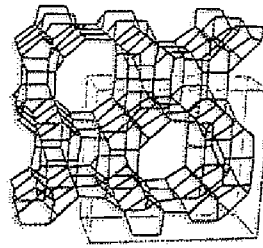
* C:クリノタイト、M:モルデナイト

** 水浸液のpH

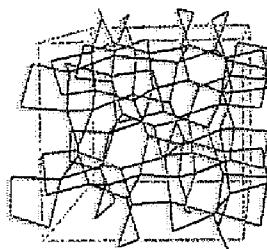
*** 110℃乾燥物 100gあたり meq



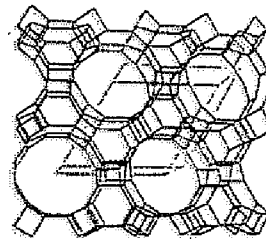
ソーダワツ石 (natrolite) $\text{Na}_{16}\text{Al}_{18}\text{Si}_{20}\text{O}_{104} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
 [110] からの投影
 立方, $Fdd\bar{2}$, $a=18.30$, $b=18.61$, $c=6.60$ Å
 空どう: \perp [001], b , 4.6×3.9 Å, (-)
 同形: スコレスワツ石 (scorlite),
 ノソワツ石 (nephelinite)



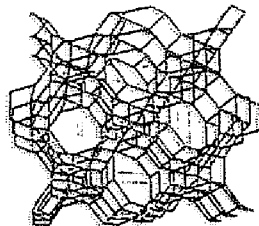
モルデナイト (モルデンワツ石, mordenite) $\text{Na}_{12}\text{Al}_{18}\text{Si}_{28}\text{O}_{144} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
 [001] からの投影
 立方, C_{2v} , $a=18.32$, $b=20.49$, $c=7.52$ Å
 空どう: [001], 12 , 6.7×7.0 Å, (-) → [010], 8 , 2.9×5.7 Å, (-)



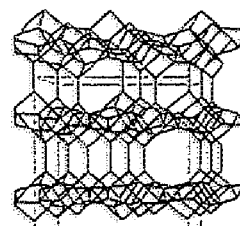
ゼオライトA (zeolite A) $\text{Na}_{48}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{480} \cdot 144\text{H}_2\text{O}$, [100] からの投影
 立方, $Ia\bar{3}d$, $a=13.73$ Å
 同形: wairakite, ノソワツ石 (nephelite), pollucite, xisite,
 kehoite



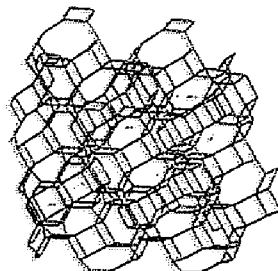
ソーダライト (ナフワツ石, sodalite) $\text{Na}_{48}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{480} \cdot 144\text{H}_2\text{O}$, [100] からの投影
 立方, $F\bar{4}3m$, $a=13.87$ Å
 同形: 水和ソーダライト (sodalite hydrate) または Zhdanov G,
 TMA-ソーダライト (TMA-sodalite), tugupite²⁾



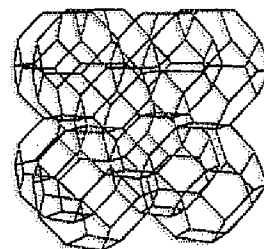
ゼオライトY (zeolite Y) $\text{Na}_{48}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{480} \cdot 144\text{H}_2\text{O}$, [100] からの投影
 立方, $Fm\bar{3}m$, $a=13.73$, $b=13.73$, $c=13.73$ Å
 空どう: [100], 10 , 4.0×5.5 Å, (-)
 同形: leonhardtite



ゼオライトZ (zeolite Z) $\text{Na}_{48}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{480} \cdot 144\text{H}_2\text{O}$, [001] からの投影
 立方, C_{2v} , $a=13.73$, $b=13.73$, $c=13.73$ Å
 空どう: [100], 8 , 4.0×5.5 Å, (-) → [001], 10 , 4.4×7.2 Å, (-)
 または 8 , 4.1×4.7 Å, (-)



カンタリタイト (カンタリン石, cancrinite) $\text{Na}_{48}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{480} \cdot 144\text{H}_2\text{O}$, [001] からの投影
 立方, $Fm\bar{3}m$, $a=13.73$, $b=13.73$, $c=13.73$ Å
 空どう: [001], 12 , 6.2 Å, (-)
 同形: 水和カンタリタイト (cancrinite hydrate)



グメルタイト (グメルワツ石, gmelinite) $(\text{Na}, \text{Ca})_{48}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{480} \cdot 144\text{H}_2\text{O}$, [001] からの投影
 立方, $Fm\bar{3}m$, $a=13.8$, $b=13.8$, $c=13.8$ Å
 空どう: [001], 12 , 7.0 Å, (-) → \perp [001], 8 , 3.6×3.9 Å, (-)

図2-1 代表的なゼオライトの構造⁵⁾

(*) 空どうが1次元構造 (**) 空どうが2次元構造

ゼオライトを用いたアンモニア性窒素の物理化学的除去は、陽イオン交換を主とした機構による。イオン交換反応の反応速度および最大吸着量に関係する因子として、そのイオン交換体のイオン交換容量があげられる。イオン交換反応は、一般に次式で表される^{6,7)}。



ここで a 、および b は物質 A および B イオンの価数、 Z はイオン交換体(ゼオライト)を表す。また、(2-1)式は可逆反応であり、この時の平衡定数(選択係数) K_{eq} は以下のように求められる。

$$K_{eq} = \frac{(Z_a A)^b (B^{b+})^a}{(Z_b B)^a (A^{a+})^b} \quad (2-2)$$

ここで、 $()$ はイオンの活動度を示すが、希薄溶液ではモル濃度で近似できる。この K_{eq} の値が 1 より大きいと A イオンの方が B イオンよりもゼオライトに吸着されやすいことになる。廃水中にはアンモニウムイオン(NH_4^+)以外の陽イオンが存在し、それぞれのイオンが競合してイオン交換反応を行う場合には、各イオン間の吸着平衡関係とイオンの交換速度についてモデル化する必要がある。これまでに提示されているモデルは、平衡モデルと非平衡モデルに大別される。平衡モデルはイオン交換速度が十分に速く、反応器内では常に平衡が達成されているものとして、イオン交換反応速度の表現式をモデルから省略したものである。これに対して非平衡モデルは、イオン交換粒子内または液境膜内でのイオンの拡散がイオン交換速度に影響を与えるとして、拡散の影響を取り入れたモデルであり、このモデルのなかで、現象を簡便に表現しうるものとして以下の Linear Force モデルがある⁸⁾。

$$-V \frac{dX}{dt} = k_v Z (q^* - q) \quad (2-3)$$

ここで、 Z はゼオライト量[gZ]、 k_v は反応速度定数[h⁻¹]であり、 V は溶液の容積[L]、 X は液相中での着目するイオン濃度[mg・L⁻¹]、 q は固相中での着目するイオン濃度[mg・gZ⁻¹]、 q^* はその時点での同イオンの平衡到達後の固相中濃度[mg・gZ⁻¹]である。これらの式で q^* は X の関数であり、イオン交換反応では式(2-2)の平衡式から q^* を求めることができる。しかしゼオライトのアンモニア性窒素吸着に関しては、金属陽イオン交換能が飽和に達していても、吸着能が低下しないことや、低濃度の場合、選択係数が大きくなるなどの特異的な現象がみられるという報告もある^{6,7)}。この部分にはイオン交換以外に他の吸着機構も関与しているかは定かでない。しかしいずれにせよ NaCl、NaOH による再生で吸着能は 100%回復可能である。このため平衡後の液相・ゼオライト固相アンモニア性窒素濃度の関係として実用上 (2-2)の平衡式よりも以下のフロイントリッヒ型の等温吸着式が用いられることが多い⁷⁾。

$$q^* = C \cdot X^{1/n} \quad (2-4)$$

(ただし C および n は定数)

ゼオライト吸着法の問題点は、再生時に生ずるアンモニア性窒素を高濃度に含有する廃水の処理を行う必要があることである⁹⁾。滝沢ら¹⁰⁾ は、馴致汚泥を用い、再生液のナトリウムイオン濃度を 0.1N ないし 0.3N と低くすることで再生液の生物処理が可能であることを示している。また、内田ら¹¹⁾ や石橋ら¹²⁾ は、アンモニア性窒素吸着ゼオライトの生物学的硝化作用による再生を検討し、その可能性を提示している。しかしながら、これらいず

れの研究でも、アンモニア性窒素の除去をゼオライトの吸着作用により行い、その再生に微生物作用を取り入れることに重点が置かれ、吸着・再生を異なる工程として操作しており、また破過が生じやすいことから高濃度のアンモニア性窒素を対象としたものではない。一方、ゼオライトは、嫌気性消化で生物付着担体としての適用性も検討されており、この目的でも使用しうることも示されている^{13),14)}。

生物阻害性のある物質を生物学的に処理しようとするときには、その濃度を、生物阻害発現濃度以下に低減させる必要がある。Suidanら^{15,16,17,18,19)}や津野ら²⁰⁾は、生物分解性ではあるが阻害性を有する有機物を含む廃水の処理に、粒状活性炭を微生物付着担体とした反応器を適用し、その有機物質の濃度を活性炭の吸着により生物阻害発現濃度以下に維持でき、かつ活性炭に付着増殖した微生物により円滑に分解処理しうることを示している。

本章では、高濃度のアンモニア性窒素の除去の観点から、ゼオライトを生物付着担体とした微生物反応器(生物ゼオライト反応器)についてその適用性、処理特性および反応機構についての検討を試みるものである。この微生物反応器では、アンモニア性窒素のゼオライトによる吸着とゼオライト上に付着増殖した硝化菌による生物学的硝化の両機構を同一反応器で同時に作用させるものであり、吸着機構により流入廃水中のアンモニア性窒素濃度の硝化阻害発現濃度以下への低減やアンモニア性窒素の濃度変動に対する緩和作用を行わせ、微生物活性や処理効率の安定化を図ることが可能になる。また生物学的硝化機構によりゼオライトに吸着されたアンモニア性窒素の再生を同時に行わせることも期待できる。

本章では、回分式実験で、アンモニア性窒素のイオン交換・吸着特性、および微生物作用によるゼオライト再生機構とその反応特性について、廃水中の陽イオン収支および硝化菌の活性把握により検討を試みる。またこれらの結果をふまえて連続通水処理実験を行い、反応機構と処理特性について考察を加えるとともに、設計・操作因子についての知見を得ることを試みる。

第2節 ゼオライトによるアンモニア性窒素のイオン交換・吸着特性と生物学的再生機構に関する検討

2-2-1 概論

本章では、第1ステップとしてゼオライトによるアンモニア性窒素のイオン交換、吸着特性を把握するための回分式実験を試み、その機構、平衡状態や、イオン交換・吸着速度に関する検討を試みる。また第2ステップとして固相中に吸着されたアンモニア性窒素が付着微生物による硝化作用によって、酸化態窒素として液中に遊離・放出される現象(以下「生物学的再生」と述べる)について回分式実験を行い、イオン収支をもとに、微生物活性が生物学的再生の程度に与える影響について考察を試みる。さらに生物学的再生がなされた後の、アンモニア性窒素吸着能の回復状況についても考察を加えることにする。またゼオライト自身が持つイオン交換作用によるpH緩衝作用についての考察を加える。

2-2-2 研究方法

本研究を通して用いたゼオライトは、(株)東ソー製合成球状ゼオライト ゼオラム(平均粒径 8~10 mesh(1.7~2mm)、比重1.7 C.E.C=130meq/100g[※]45[※])である。このゼ

オライトを100℃で24時間乾燥後放冷したものを供試ゼオライトとした。また人工廃水として、廃水中の成分組成が表2-2に示されるもので、濃度がアンモニア性窒素濃度として20mgN・L⁻¹～200mgN・L⁻¹の範囲にあるものを4ケース作成した。各濃度の人工廃水1 L中に供試ゼオライト30gを投入し、ゼオライトが十分に流動状態となるようにジャーテスターで攪拌・混合を行い、このときの各種陽イオン濃度の経時変化を回分式で追跡することでイオン交換特性について実験的検討を行った。

硝化菌が十分に付着増殖した生物ゼオライトを対象に、アンモニア性窒素吸着ゼオライトの生物学的硝化による再生についても実験的検討を試みた。再生能に影響を及ぼす因子として、アルカリ度(本論文ではMアルカリ度として表記する)、液相中アンモニア性窒素濃度、および硝化活性に着目した。用いた生物ゼオライトは、表2-2に示される組成でアンモニア性窒素濃度が200mgN・L⁻¹の人工廃水で約100日程度培養を行ったものであり、またアンモニア性窒素が単位ゼオライトあたり約0.94meq・g⁻¹・h⁻¹吸着され吸着平衡状態となっているものである。この生物ゼオライトの所定量を種々の条件の人工廃水3Lの入った反応器に投入し、回分式での処理を行い、pH、アルカリ度、アンモニア性窒素、酸化態窒素、金属性陽イオン(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)の経時変化を追跡し、生物学的再生とそれを支配する因子ならびに反応特性について検討を加えた。実験条件としては、表2-3に示すように人工廃水のアンモニア性窒素濃度、アルカリ度そして投入ゼオライト量を変化させた6ケースを設定し、各実験ケースとも人工廃水のK⁺、Na⁺、Mg²⁺の濃度は実験に用いた生物ゼオライトを培養したときと等しくなるように調整した。また、実験開始後、12日目に各反応槽にアルカリ度としてNaHCO₃を6000mg(アルカリ度は1,190mgCaCO₃・L⁻¹となり、化学量論的には167mgN・L⁻¹硝化分に相当)各反応器内に投入し、アルカリ度が十分な状態にするとともに、その後の再生状況についての検討を加えた。各ケースとも全期間を通じて曝気を行い反応槽内を好気性状態とし、かつ完全混合状態となるようにした。実験装置は20℃に保たれた恒温室内に設置した。

この実験において再生が十分に行われ、反応が完了したと考えられた後、この生物ゼオライトのアンモニア性窒素の吸着能回復特性について検討を加えた。表2-4に示される各条件での人工廃水3Lを反応器にとり、この中に生物学的再生を行った生物ゼオライトを

表 2-2 人工廃水の組成
(NH₄⁺-N:100mgN・L⁻¹)

成分	組成
NH ₄ Cl	387 mg
K ₂ HPO ₄	33.3 mg
NaHCO ₃	767 mg
MgSO ₄ ・7H ₂ O	200 mg
distilled Water	1 L

表 2-3 実験条件 (生物学的再生)

Run No.	ゼオライト [gZ]	NH ₄ ⁺ -N [mgN・L ⁻¹]	アルカリ度 [mgCaCO ₃ ・L ⁻¹]
A-1	50	0	1070+1190**
A-2	50	0	500+1190**
A-3	50	0	214+1190**
A-4	50	100	1070+1190**
A-5	100	0	1070+1190**
A-6	50+50*)	0	1070+1190**

*)微生物未付着のゼオライト 50g を同時に投入

**)12 日後にアルカリ度として NaHCO₃ を添加

***)生物ゼオライトを添加する前の人工廃水組成

50g投入し、液相中の陽イオン濃度ならびにアンモニア性窒素濃

度の時間変化を追跡した。この実験ではアンモニア性窒素の吸着特性についてのみ着目するために、槽内を溶存酸素枯渇条件にして生物学的硝化反応を抑制した。槽内の攪拌はスターラーにて行った。以上の実験での各水質項目の分析は下水試験方法に準拠して行い、金属性陽イオンはイオンクロマトグラフ(島津製作所HIC-6A、分離カラム:Shim-pack、IC-C2 移動相:5mM酒石酸/1mMジ・ピコリン酸)を用いて行った。

2-2-3 結果および考察

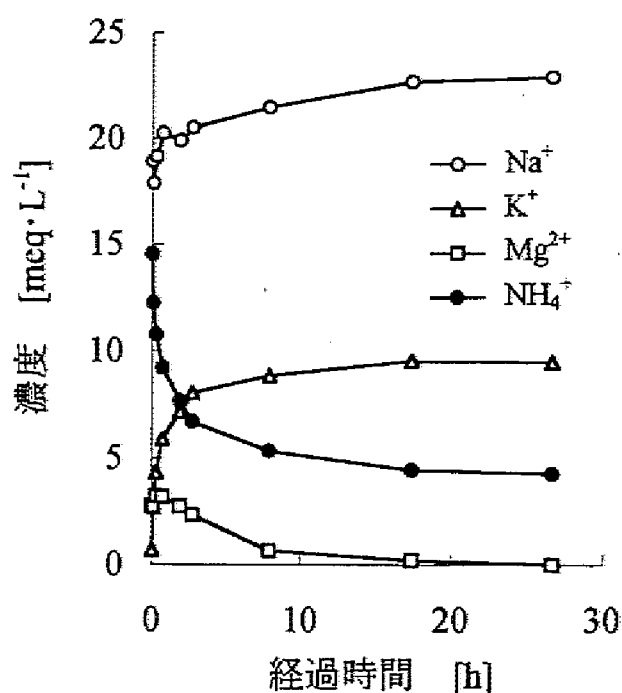
ゼオライトのイオン交換反応を把握する実験の結果の例として、初期廃水中アンモニア性窒素濃度が $200\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ のケースを図2-2に示す。未使用のゼオライトはカリウムイオン飽和であり、反応はカリウムイオンとの交換反応が主となった。金属イオンでは1価の陽イオンよりも2価の陽イオンである Mg^{2+} の方が吸着されやすく、またアンモニア性窒素は選択的により吸着されやすいことが示されている。そしてアンモニア性窒素は2時間までに選択的に急速に吸着され、20時間前後で平衡になることも示されている。他の実験ケースも同様の傾向が示された。イオン交換反応は平衡定数を用い考察されるものの、イオン濃度が小さい場合には平衡定数が一定となるとは限らず²¹⁾、またゼオライトはアンモニア性窒素を特異的に吸着するとの報告もある²²⁾。また吸着平衡後の固相および液相のアンモニア性窒素濃度の関係は、実験的にフロイントリッヒ型の吸着等温式で示されることも知られている²¹⁾。本研究での平衡後のデータの吸着等温線図を図2-3に示す。これより本研究で用いたゼオライトのアンモニア性窒素の吸着もフロイントリッヒ型の式で表示され、以下のように式示されることが示されている。

表 2-4 実験条件 (生物学的再生)
(生物学的再生後のアンモニア性窒素吸着)

Run No.	Bio-zeolite [gZ]	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ [$\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$]	陽イオン
B-1	50	200	(+)*
B-2	50	400	(+)*
B-3	50	50	(-)**
B-4	50	200	(-)**
B-5	50	400	(-)**

*) 反応槽内陽イオン濃度は表 2-2 に示されるものに等しい

**) 表 2-2 の成分を加えず、イオン交換水使用



イオン交換反応

図2-2 (初期 NH_4^+ ; $200\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$: $14.3\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)

$$q^* = 0.0560 C^{(1/2.64)} \quad (2-5)$$

ここで

C : 液相中アンモニア性窒素濃度 ($\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$)

q^* : 固相中アンモニア性窒素濃度 ($\text{meq} \cdot \text{gゼオライト}^{-1}$)

吸着等温線は、共存陽イオン濃度にも影響を受けることが知られているが²¹⁾、本実験で対象とする範囲においてはこの式を用いると考えられる。またアンモニア性窒素吸着速度を式(2-3)のように式示し、その際の吸着速度定数 kv を求めたところ、 0.30h^{-1} となることが示された。

ゼオライトの生物学的再生特性に関する実験での経時変化の例を図2-4および図2-5に示す。他のRunも同様な結果が示された。アルカリ度が十分に存在する場合は各ケースともに硝化が、 $0.1\text{mgN} \cdot (\text{gゼオライト} \cdot \text{h})^{-1}$ の速度で生じていることが示されている。時間経過に伴う液相中の無機態窒素量の増加は、主に液相中の酸化態窒素の増加を反映し、またゼオライトの固相中に吸着されているアンモニア性窒素の減少を示すものであり、各ケースともにゼオライトの生物学的硝化による再生が行われていると考えられる。硝化の進行に伴いアルカリ度が枯渇すると、硝化速度がアルカリ度が十分に存在するときの1/10程度に低下し生物学的再生速度も低下するが、アルカリ度を補給した後は、硝化活性が再び高くなり、再生速度も回復している。再生は各ケースともに、無機態窒素濃度が $220\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度増加するまで進行したが、これは実験に供した生物ゼオライトに吸着していたアンモニア性窒素量に相当し、

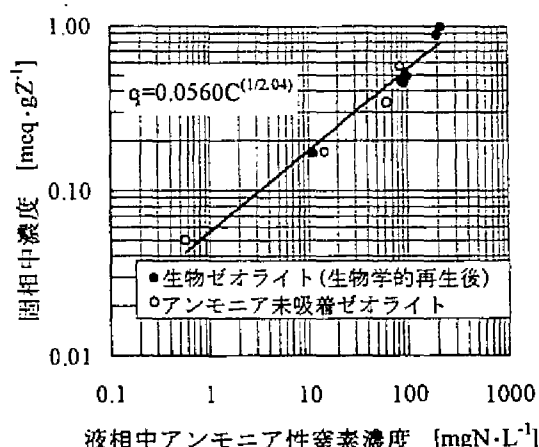


図2-3 液中アンモニア性窒素濃度とゼオライト固相中のアンモニア性窒素濃度との関係

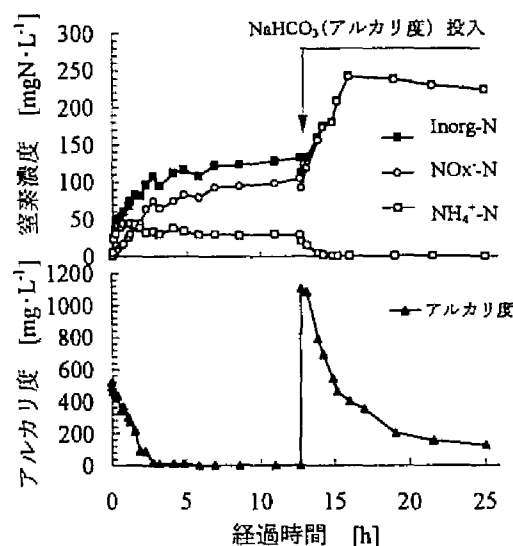


図2-4 生物学的再生 [Run A-2]

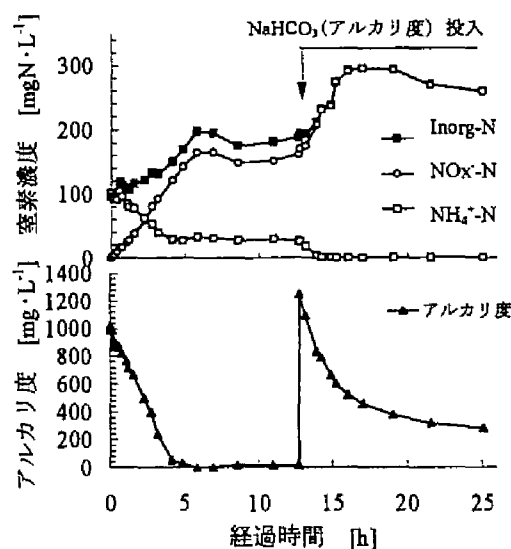


図2-5 生物学的再生 [Run A-4]

再生はゼオライトが完全にアンモニア性窒素未吸着状態になるまで継続されることが示された。図2-4では、ゼオライトに吸着されていたアンモニア性窒素が硝化され液相側に、一方図2-5では用いた人工廃水中に添加したアンモニア性窒素とゼオライトに吸着したアンモニア性窒素が硝化され、結果として液相側の無機態窒素の増加が観察された。なお硝化が活発に生じているときのpHは7.0以上であり、アルカリ度が枯渇し硝化速度が低下するときはpHが6.5付近に低下したときであった。

再生がなされているときの液相中の金属性陽イオンの減少量と無機態窒素増加量との関係を図2-6に、また酸化態窒素生成量とアルカリ度減少量との関係を図2-7に示す。アルカリ度が十分に存在する条件下では金属性陽イオン吸着量と無機態窒素増加量は当量で1:1の直線関係にあり、酸化態窒素生成量とアルカリ度減少量にも、化学量論的に計算される濃度表示で1:7.14に近い直線関係にある。しかしアルカリ度枯渇条件下では、これらの関係から離れる傾向にある。すなわちアルカリ度の枯渇が生ずるにつれ、液相の無機態窒素増加量に対する金属性陽イオン吸着量が小さくなり、また酸化態窒素生成量に対して、アルカリ度の減少量が小さくなる傾向にある。これらの結果に基づき生物学的硝化による再生は、アルカリ度が十分な条件下では硝化の進行によりアンモニア性窒素と金属性陽イオンとの当量でのイオン交換が生じるが、アルカリ度が枯渇するにつれアンモニア性窒素ならびに金属性陽イオンと水素イオンとの交換が生じ、またこれによりpH低下の緩衝となり、硝化による再生が進行するものと考えられる。すなわち、ゼオライトはアルカリ度枯渇やpH低下に対していくらかの緩衝効果を有していると考えられる。

生物学的再生を行った後の生物ゼオライトを対象にアンモニア性窒素の吸着実験を行った結果の吸着等温線を前出の図2-3に示す。吸着等温線は、未使用のゼオライトと同様の直線で示すことができ、生物学的再生により吸着能が完全に回復されることが示されている。生物学的再生は微生物が硝化を

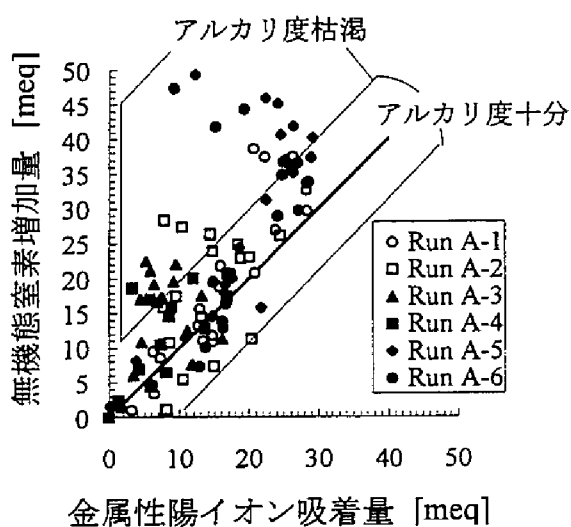


図2-6 金属性陽イオン吸着量と無機態窒素増加量との関係

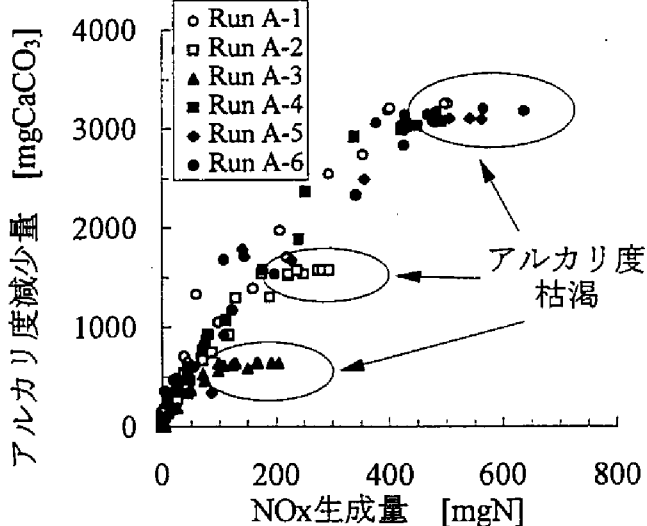


図2-7 NOx生成量とアルカリ度減少量との関係

行い、それにともない液相中のアンモニア性窒素濃度が低下し、固相中のアンモニア性窒素濃度との間に平衡のずれが生じ、陽イオンとの交換による液側へのアンモニア性窒素の放出が生ずることにより起こると考えられ、硝化活性を維持することが、ゼオライトのアンモニア性窒素吸着能をも維持することになると考えられる。

第3節 生物ゼオライト反応器でのアンモニア性窒素処理特性

2-3-1 概論

前節での回分式実験の結果をもとに、本節では連続通水処理を行い、連続処理でのイオン交換および硝化によるアンモニア性窒素の処理特性の検討を試みる[処理特性把握連続処理実験]^{23,24)}。反応槽の水理学的滞留時間、流入負荷量、ゼオライト量、アルカリ度等による処理に及ぼす影響ならびに単位ゼオライト当りの吸着量および硝化速度より、生物ゼオライト反応器の操作因子についての検討を試みる。また、廃水中に有機物が含まれている場合には、ゼオライト表面上で硝化菌のみならず他栄養性細菌も増殖し、ゼオライト上の微生物付着表面に関して硝化菌との競合を起こし、反応器の硝化効率を低下させることが考えられる。このため生物ゼオライト法での有機物含有廃水処理における廃水中の有機炭素と窒素の負荷比(C/N比)の硝化活性に及ぼす影響を検討し、C/N比による微生物競合を把握することを試みる[C/N比の影響把握実験]²⁵⁾。

2-3-2 研究方法

処理特性把握連続処理実験では、図2-8に示す4段槽列の反応装置を用いた。各槽は有効容積2.5Lの円筒型のポリエチレン製であり、これらを直列につないだ各槽間には段差をつけ、内径1cmのパイプでつなぎ、カスケード型とした。この装置を2系列(A系列及びB系列)設置した。A系列では各槽に金網で50gを1包として包括したゼオライト4包を、B系列では同8包をそれぞれ吊り下げた。人工廃水は所定量を第1槽へマイクロチューブポンプで

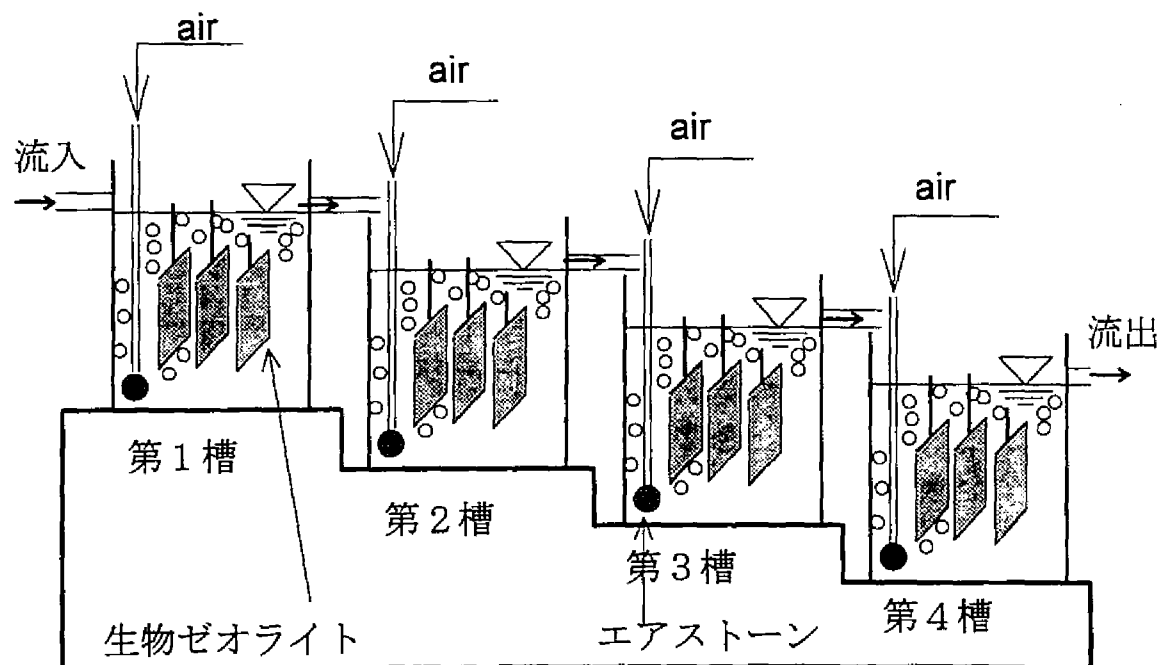


図 2-8 連続処理実験 実験装置概略図

流入させ、後続の反応槽へは、自然流下方式により流下・流入させた。各槽は曝気を行うことで好気性条件とするとともに反応槽内の廃水が完全混合状態となるようにした。硝化菌の植種には、都市下水処理場の返送汚泥を硝化菌用人工基質中で約100日程度集積培養した菌群を用いた。反応装置は20℃に保たれた恒温室中に設置し運転した。人工廃水の組成は表2-2と同様にし、表2-5に示されるように、A系列及びB系列とも並行的にアンモニア性窒素濃度およびアルカリ度を変えて行い、また水理学的滞留時間も変えて行った。Run C-1では運転初期のゼオライトに吸着能が十分ある場合のイオン交換によるアンモニア性窒素の吸着と、硝化菌のゼオライトへの付着増殖状況をみるため設定した。Run C-2では、硝化が十分に発現した後に流入水の濃度を変えることによって、硝化とイオン交換能への影響について調査することにした。Run C-3およびC-4においては、負荷率の影響を考察し、さらにRun C-5およびC-6では流入人工廃水中のアルカリ度が十分な条件下になるようにし、各々の処理・反応特性について検討した。なおRun C-1～Run C-4ではイオン交換反応と生物学的硝化の関連を検討する目的で硝化のためのアルカリ度不足条件とした。流入水及び各セルの流出水について約2日おきに採水し、アンモニア性窒素、酸化態窒素(硝酸性窒素、亜硝酸性窒素)、アルカリ度、陽イオン(K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})の各項目について測定した。

C/N比の影響把握実験では、容積 2.5L の円筒型のポリエチレン製の反応器を、20℃に保たれた恒温室に各々独立して9槽設置し、事前に硝化菌を付着させ金網で包括したゼオライトを第1槽～4槽には300g、第5～9槽には50g投入し、各槽各々表2-6に示される実験条件に設定し、連続処理を行わしめた。各反応槽の微生物担体量あたりのケルダール性窒素負荷率は約 $100 \mu gN \cdot (gゼオライト \cdot h)^{-1}$ となるようにし、有機炭素負荷率をそれぞれ $0 \sim 700 \mu gC \cdot (gゼオライト \cdot h)^{-1}$ の範囲 (C/N比にして0～6) で設定し、各槽での処理水質が安定するまでのおよそ40日間運転を行った。人工廃水は表2-7に示すように無機物の組成に有機物としてグルコースとグルタミン酸を重量比で3:1の割合で混合したものを所定濃度に調整したものをを用いた。なお反応槽内は曝気を十分に行うことで、好気性条件とするとともに、槽内の液の攪拌を行い完全混合状態になるようにした。各反応槽の流入および流出部から経時的に採水し、pH、アルカリ度、アンモニア性窒素、酸化態窒素、全窒素、溶解性炭素を分析した。

このC/N比の影響把握実験での連続式処理において処理が安定した後に各槽内のゼオライトを所定量(第1～4槽:100g、第5～9槽:50g)を採取し、あらかじめ人工廃水で満

表2-5 操作条件(連続処理実験)

Run No.	経過日数	流入 NH_4^+-N [$mgN \cdot L^{-1}$]	Alkalinity [$mgCaCO_3 \cdot L^{-1}$]	HRT(Total) [h]
C-1	0-28	100	457	24
C-2	28-82	200	914	24
C-3	82-105	200	914	12
C-4	105-115	200	914	24
C-5	115-151	200	914+990 (into No.3 cell)	12+6
C-6	151-212	200	1880	24

たした回分式反応槽に投入し、液中のアンモニア性窒素濃度、DOC 濃度、酸化態窒素濃度の経時変化を測定することにより、DOC 減少速度、アンモニア性窒素減少速度、酸化態窒素生成速度を測定し、各反応槽中ゼオライトの有機物除去特性及び硝化特性を検討した。実験はまず、それぞれの槽について、表 2-7と同様の組成で有機物を含まない人工廃水を 3 L ずつ入れ、硝化菌の活性を把握し、さらに 24 時間経過後に有機物（グルコース：グルタミン酸=3：1）を含む基質を 3L 分投入し、有機物除去活性について把握した。反応槽は連続式実験の時と同様に 20℃に保たれた恒温室内に設置し、曝気を行うことで槽内を好気性条件に保つと同時に液の攪拌を行った。

以上の測定項目の分析は、STANDARD METHODS²⁶⁾および下水試験方法²⁷⁾に準拠して行った。

表2-6 実験条件(連続実験)

Run No.	反応槽 容積 L	ゼオライト 投入量 gZ	HRT h	流入濃度			容積負荷率		単位ゼオライト量 あたりの負荷率		C/N比
				DOC mgC・L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N mgN・L ⁻¹	TKN mgN・L ⁻¹	C mgC・(L・h) ⁻¹	N mgN・(L・h) ⁻¹	C mgC・(gZ・h) ⁻¹	N mgN・(gZ・h) ⁻¹	
D-1	2.5	300	20	0	200	200	0	10.0	0	0.0833	0
D-2	2.5	300	20	20	200	201	1.00	10.0	0.0083	0.0838	0.1
D-3	2.5	300	20	100	200	205	5.00	10.2	0.0417	0.0856	0.49
D-4	2.5	300	20	200	200	211	10.0	10.6	0.0833	0.0878	0.95
D-5	2.5	50	20	25	50	51.3	2.56	2.56	0.0625	0.128	0.49
D-6	2.5	50	20	50	49	51.7	2.58	2.58	0.125	0.129	0.97
D-7	2.5	50	20	125	45	51.6	2.58	2.58	0.312	0.129	2.42
D-8	2.5	50	20	200	41	51.6	2.58	2.58	0.500	0.129	3.88
D-9	2.5	50	20	300	36	51.9	2.60	2.6	0.700	0.130	5.78

表2-7 人工廃水濃度 [mg・L⁻¹]

Run No.	NH ₄ Cl	NaHCO ₃	KH ₂ PO ₄	MgSO ₄ ・7H ₂ O	グルコース	グルタミン酸Na
D-1	764	3170	67	400	0	0
D-2	764	3170	67	400	39	14
D-3	764	3170	67	400	193	712
D-4	764	3170	67	400	386	142
D-5	191	756	67	400	48	18
D-6	187	740	67	400	96	35
D-7	172	680	67	400	241	88
D-8	157	620	67	400	386	143
D-9	138	544	67	400	579	214

2-3-3. 実験結果および考察

処理特性把握連続処理実験は水理学的滞留時間24時間(1槽当たり6時間)および流入アンモニア性窒素濃度 $100\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ の条件で開始した。実験開始初期における各槽のアンモニア性窒素および酸化態窒素の経時変化の例(B系列)を図2-9に示す。流入アンモニア性窒素に対して硝化の発現には10日前後かかり十分に硝化が生ずるには15日程度の期間が必要であるが、その期間はゼオライトのアンモニア性窒素吸着作用により液側からのアンモニア性窒素の除去がなされ、第4槽までで運転開始から90%以上のアンモニア性窒素の除去がなされたことが示されている。硝化の発現が生ずる実験開始10日前後までは第4槽においてアンモニア性窒素の急激な上昇は生じておらず、装置全体としてはゼオライトの吸着破過が生ずる前に硝化を発現させ得ていることが示されている。A系列では添加ゼオライト量が半分であったため硝化が十分に生ずるまでの液中アンモニア性窒素濃度が4割程度高くなったが同様の傾向が示された。このようにスタートアップ時の操作として硝化が発現するまではアンモニア性窒素はゼオライトに吸着させ、アンモニア性窒素濃度が阻害濃度以上になる前に生物学的硝化が発現するように使用ゼオライト量および初期流入アンモニア性窒素負荷率を決定すれば、効率的で円滑なスタート時の処理が行えるものと考えられる。

水理学的滞留時間は変化させず一定とし、流入水中アンモニア性窒素濃度を $100\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ から $200\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ に変化させたときの応答(B系列)を図2-10に示す。この場合ではアンモニア性窒素はほとんど変化せず応答しており、これはゼオライトの吸着能による緩衝と、また流入濃度変化に対応して硝化活性が高められたためであると考えられる。なおA系列では添加ゼオライト量が半分であったために第1槽目のアンモニア性窒素濃度が $100\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度まで上昇した。これらのケースについて陽イオン収支をとると、図2-11の白丸のよう

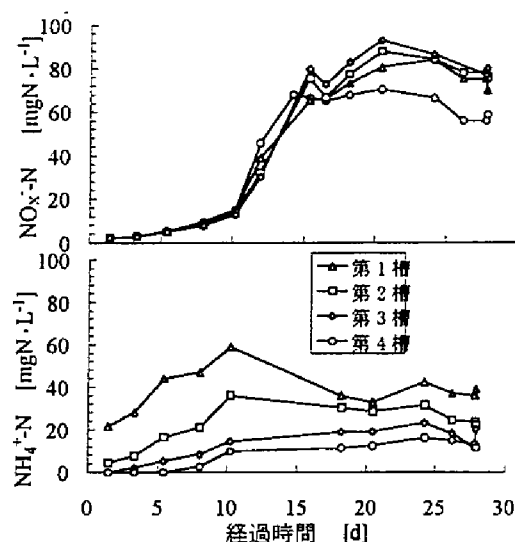


図2-9 多段槽列反応器(B系列,Run C-1)における酸化態窒素の経時変化

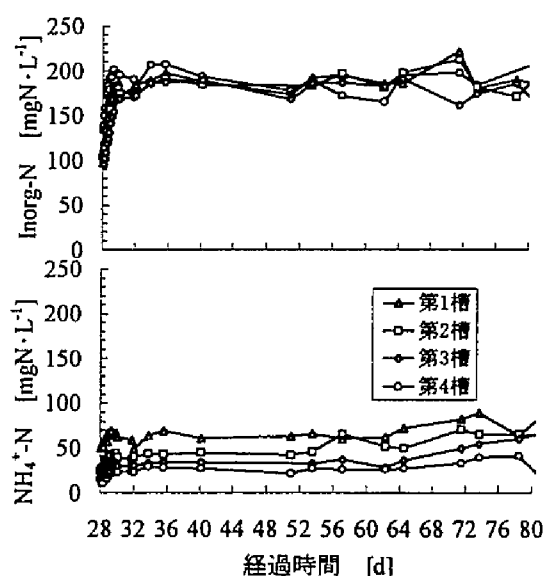


図2-10 多段槽列反応器(B系列,Run C-2)における酸化態窒素の経時変化

になる。これはアンモニア性窒素と金属性陽イオンとの陽イオン交換反応が生じていることを示しており、このことより流入アンモニア性窒素濃度変化(増加)に対してゼオライトによるアンモニア性窒素の吸着が生じていることが示されている。

アルカリ度枯渇条件下からアルカリ度が十分な条件に切り替え、硝化活性を高めたときの操作(Run C-6)における各反応槽内での各態窒素濃度を図2-12に示す。後方の反応槽になるにつれ無機態窒素濃度が高くなっていることが示されている。またアンモニア性窒素が亜硝酸性窒素を経て硝酸性窒素にまで完全に硝化されていく現象も示されている。図2-13は NO_x 生成量と液中アンモニア性窒素減少量との関係を示したものである。図中の直線は、 NO_x 生成量と液中アンモニア性窒素減少量が見かけ上等しいところを示している。この線よりも上の領域は吸着が勝ったところで、下の領域はゼオライト固相中のアンモニア性窒素が液中に放出された、すなわち再生が生じたと考えられるところである。この場合アルカリ度が十分な条件下では、硝化が十分になされ、ゼオライト固相中のアンモニア性窒素も硝化に利用され再生が生じていることがわかる。陽イオン収支について無機態窒素増加量と金属性陽イオンの関係を前出の図2-11に黒丸で示す。このケースでは各槽の無機態窒素の増加に伴い、金属性陽イオンが吸着されていることが示され、連続処理実験においても硝化速度をアンモニア性窒素負荷率よりも高めうるケースについては生物学的再生を行うことができることが裏付けられている。

これらの結果により、生物ゼオライト法の硝化ならびに吸着、再生を連続して行いうることが示されている。なお連続通水処理実験においては全期間を通じてpHは6.5～8.5の範囲にあり、遊離アンモニア性窒素による阻害

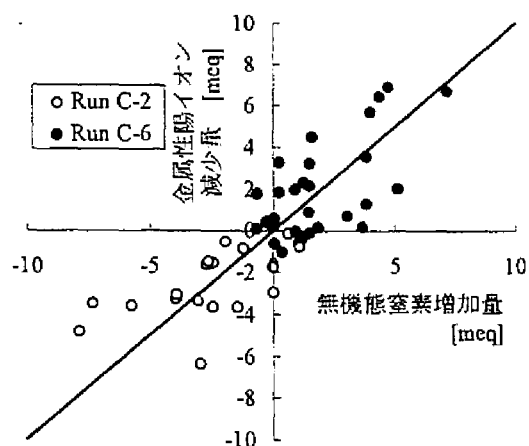


図2-11 イオン交換状況

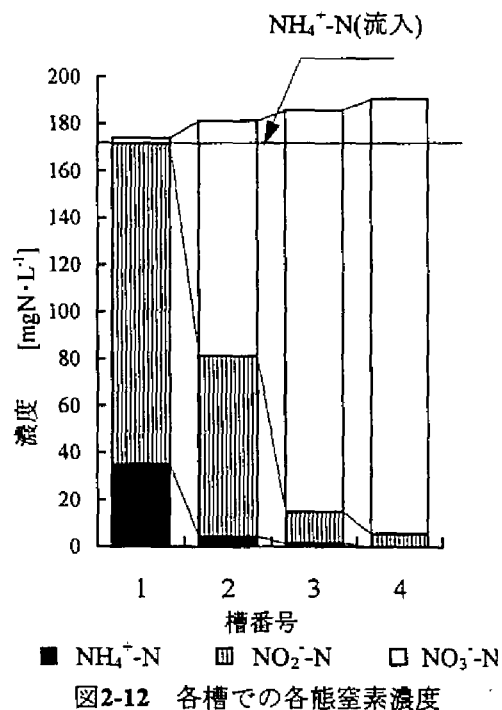


図2-12 各槽での各態窒素濃度

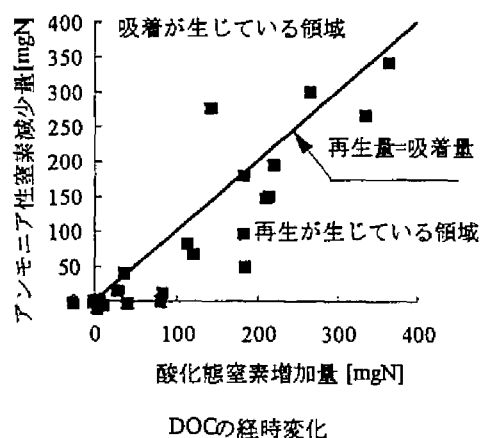


図 2-13 酸化態窒素生成量とアンモニア性窒素減少量との関係

は、見受けられなかった。これはアンモニア性窒素の濃度がゼオライトのイオン交換・吸着により、またそれに引き続いた良好な硝化により低く抑えられたこと、そして硝化によりアルカリ度が消費され、pHが中性・微アルカリ性領域内に保持されていたことによるものである。

連続通水処理実験の全実験期間を通じてのアルカリ度枯渇およびアルカリ度十分の各々の条件においてHRTおよびアンモニア性窒素流入濃度の両者を加味した設計因子である単位ゼオライト単位時間あたりのアンモニア性窒素負荷率とアンモニア性窒素の除去(硝化)速度との関係を図2-14に示す。プロットは実験結果を示すが、白丸印がアルカリ度が枯渇している条件のものであり、黒丸印がアルカリ度が十分に存在している条件下のものである。またこの図における直線の傾きは除去率を示すことになる。アルカリ度が十分に存在する場合ではアンモニア性窒素除去率は負荷率が $0.15\text{mgN}\cdot(\text{gゼオライト}\cdot\text{h})^{-1}$ 程度ならば90%以上の除去が可能であることが示されている。なおこのアンモニア性窒素除去速度は、本実験で用いたゼオライト充填率では $24\text{mgN}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ であり、浮遊タイプの反応器に比し大きな値である。またこの速度を担体であるゼオライト体積あたりに換算すると $0.25\text{mgN}\cdot(\text{cm}^3\cdot\text{h})^{-1}$ となり、担体にアンバーライト、ポリウレタンフォーム等を用いたもの^{28, 29}よりも大きな値となり、ゼオライトは硝化菌付着担体としても十分に活用し得ることが示されている。

以上は無機物を含まない人工廃水を用いた処理特性把握連続処理実験の結果であるが、有機物も含有される場合についてはゼオライト付着面に関する自栄養性細菌(硝化菌)と他栄養性細菌との競合が生じることが考えられる。以下にこの観点で行ったC/N比の影響把握実験の結果について考察を試みる。

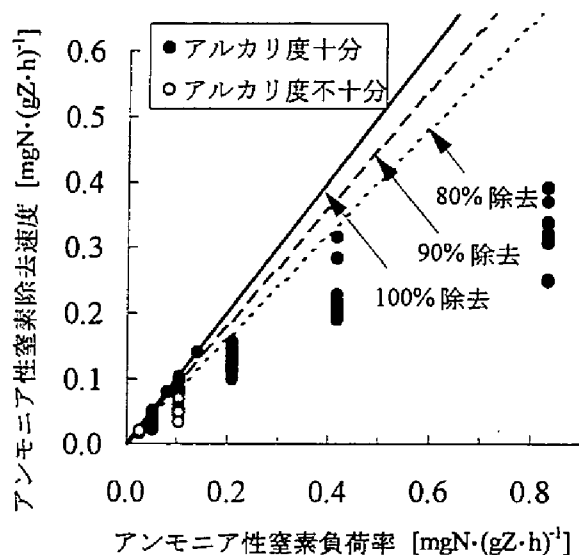


図2-14 アンモニア性窒素負荷率と除去速度との関

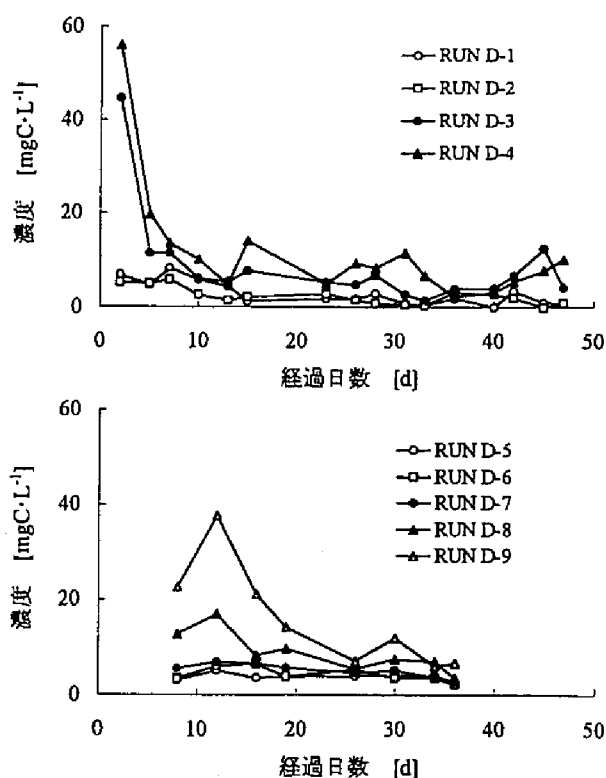


図2-15 流出水中のDOCの経日変化

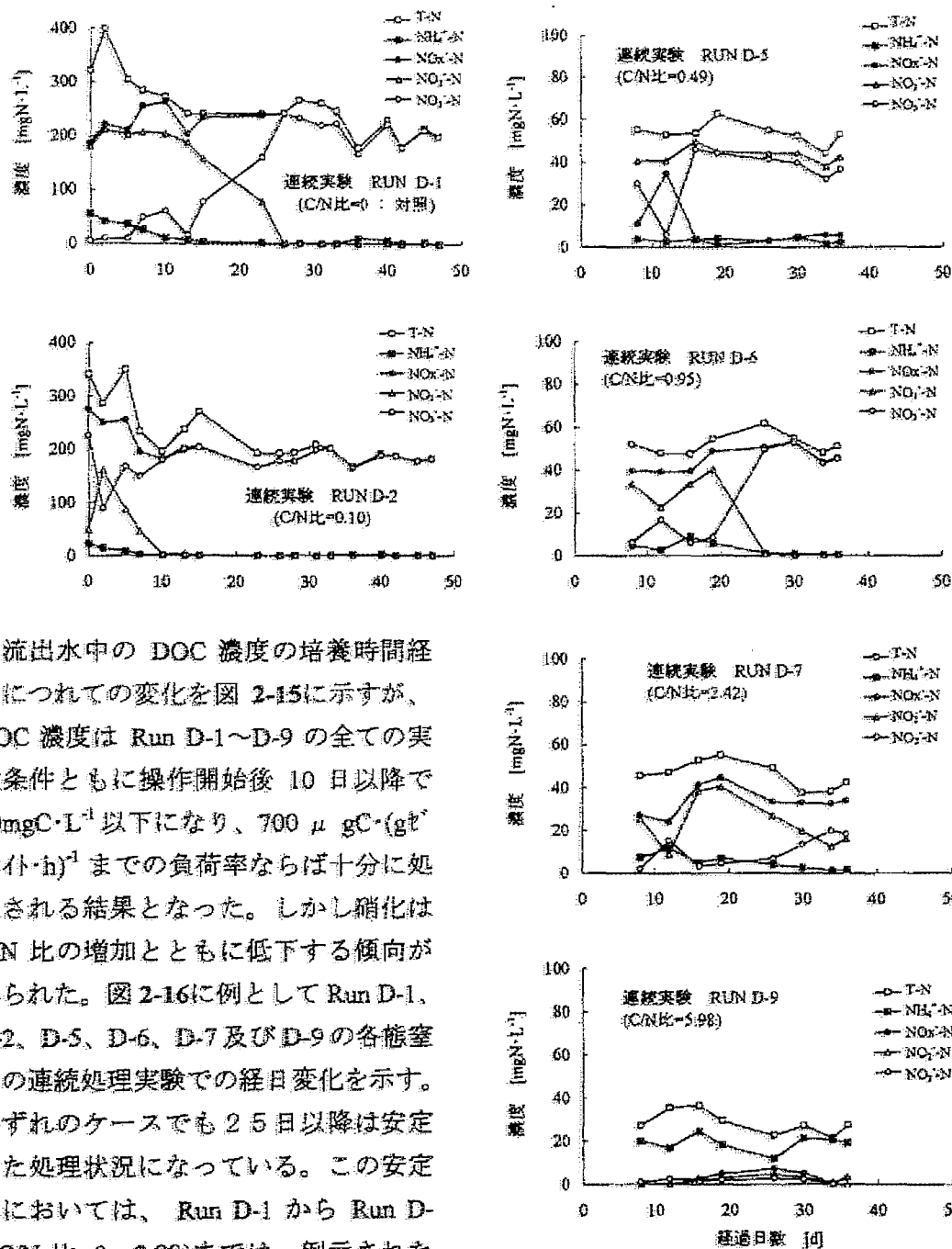


図2-16 各態窒素の経時変化

流出水中の DOC 濃度の培養時間経過につれての変化を図 2-15 に示すが、DOC 濃度は Run D-1～D-9 の全ての実験条件とともに操作開始後 10 日以降で $10\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下になり、 $700\text{ }\mu\text{gC}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ までの負荷率ならば十分に処理される結果となった。しかし硝化は C/N 比の増加とともに低下する傾向がみられた。図 2-16 に例として Run D-1、D-2、D-5、D-6、D-7 及び D-9 の各態窒素の連続処理実験での経日変化を示す。いずれのケースでも 25 日以降は安定した処理状況になっている。この安定後においては、Run D-1 から Run D-8 (C/N 比=0～3.88) までは、例示された Run D-2、D-5、D-6、D-7 の処理結果と同様に、処理水中の溶解性窒素に占める酸化態窒素濃度の割合は大きく、アンモニア性窒素はほとんどみられなかった。すまわち細菌の同化によるアンモニア性窒素の除去とともに、同化に利用されないアンモニア性窒素は良好に硝化されていることが示された。一方 Run D-9 (C/N 比=5.78) においては、流出水の溶解性窒素に占めるアンモニア性窒素の割合が大きくなり、酸化態窒素はほとんど見られず、硝化はほとんど行われなかった結果となった。C/N 比が 4 までの範囲ならば同化に用いられなかったアンモニア性窒素を硝化することができるが C/N 比が 4 を越えると他栄養性細菌との競合による硝化活性低下が生じると考えられる。

図 2-17に処理が安定したときの硝化活性測定結果の例を示す。Run D-6においては、有機物負荷のある場合、ない場合ともにアンモニア性窒素が順調に減少し、これに相当して酸化態窒素が増加しており、硝化活性は十分にあることが示されている。Run D-1から Run D-8 までのすべての Run において、これと同様の傾向が見られた。一方 Run D-9 ではアンモニア性窒素減少速度は著しく低下していることが示されている。有機物負荷の大きい場合には、他栄養性細菌との競合が生じ、反応槽内の硝化菌の付着増殖量が少なくなっており、全体としての硝化活性の低下が見られていたものと考えられる。

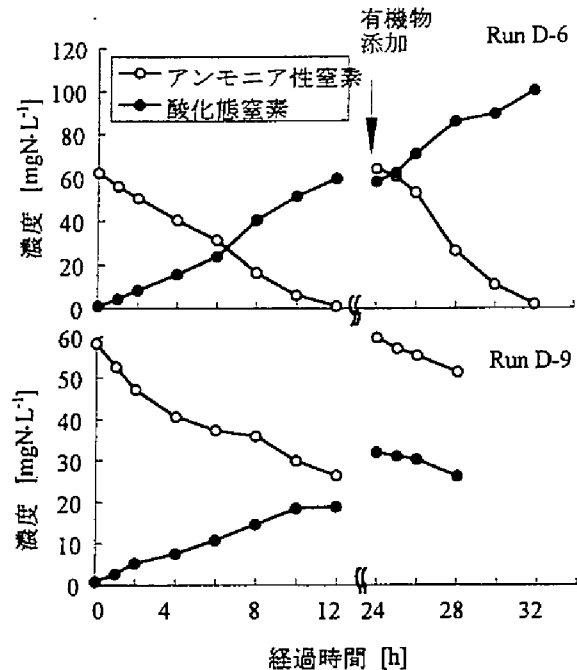
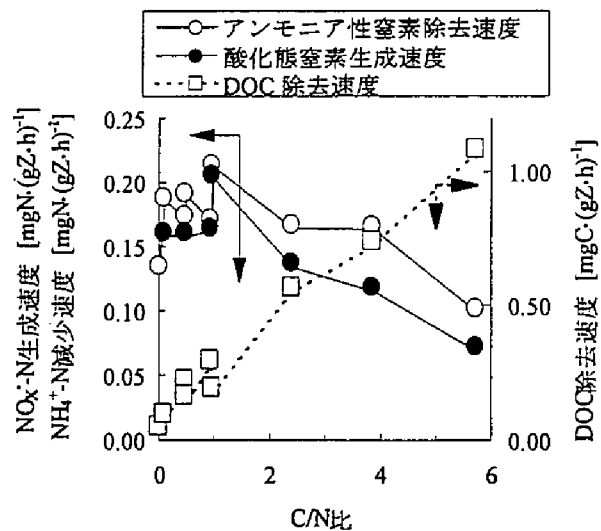


図2-17 各態窒素の経時変化
(硝化活性測定 : 回分実験)

図 2-18に連続処理での廃水の C/N 比と回分式にして測定したアンモニア性窒素減少速度及び酸化態窒素生成速度ならびに DOC 除去速度との関係を示す。アンモニア性窒素は、C/N 比が 4 までの範囲ならば単位ゼオライトあたりおよそ $170 \mu \text{gN} \cdot (\text{gゼオライト} \cdot \text{h})^{-1}$ の速度で減少するが、C/N 比が 4 を越えると硝化菌と他栄養性細菌との間で付着をめぐって競合が生じ、速度が低下する。一方酸化態窒素生成速度は、C/N 比が大きくなるにつれ低下している。これは有機物濃度が大きくなるにつれアンモニア性窒素が菌体への同化に使われる割合が増し、硝化に使われる量が減少することによるものである。C/N 比が 4 までの範囲ならば、アンモニア性窒素除去はなされるが、硝化の観点からは、有機物負荷を小さくするほうがよいと考えられる。



第4節 結語

本章では、生物ゼオライトによるアンモニア性窒素の処理特性を回分式実験で把握するとともに、連続通水処理への適用性の検討と機構についての考察を行った。本研究で得られた主な成果は以下のとおりである。

- (1)アンモニア性窒素のゼオライトへの吸着の主な機構は陽イオンの交換反応であるがその吸着平衡はフロイントリッヒの吸着等温式で示すことができ、その実験式が提示された。
- (2)ゼオライトをイオン交換体および硝化菌付着担体として用いた反応器により、アンモニア性窒素の吸着と硝化を同時に行わしめることができ、固相中のアンモニア性窒素は硝化菌の働きにより酸化態窒素の形として液側に完全に放出（生物学的再生）できること、ならびに生物学的再生後のゼオライトの吸着能は完全に回復されることが示された。
- (3)ゼオライトへのアンモニア性窒素の吸着と、生物学的再生はイオン交換反応であることが、イオン収支により示された。また硝化活性が高い時にはアンモニア性窒素の脱着速度も大きく、硝化活性がアルカリ度枯渇等の影響で低下するにつれ脱着速度も低下することから、生物学的再生は、液相とゼオライト固相間のアンモニアのイオン平衡が生物学的硝化作用によりゼオライト表面付近の液相中のアンモニア性窒素濃度が低下することで変化し、固相からのアンモニア性窒素の移行を引き起こしたためなされたものと考えられる。
- (4)アルカリ度が枯渇する条件下においても、ゼオライトのイオン交換作用によるpH緩衝作用により、硝化による生物学的再生は進行することが示された。しかし硝化速度は、アルカリ度が十分な条件下でのものに比して1/10となることから、良好な硝化、生物学的再生を行わしめるためにはアルカリ度を十分に添加する必要があるものと考えられる。
- (5)連続通水処理実験において硝化の十分な発現には、運転開始後15日かかることが示された。硝化発現までに、アンモニア性窒素がゼオライトに吸着除去されるように、単位ゼオライト当りの流入アンモニア性窒素負荷率を決定すれば、スタートアップ時から良好なアンモニア性窒素除去を行うことが可能である。
- (6)連続通水処理実験においては、アルカリ度が十分に存在する場合には、アンモニア性窒素負荷率が $0.15\text{mgN}\cdot(\text{gゼオライト}\cdot\text{h})^{-1}$ 程度となるまで90%以上の除去が可能となる。この時のアンモニア性窒素除去速度は、ゼオライト体積あたりにすると $0.25\text{mgN}\cdot(\text{cm}^3\cdot\text{h})^{-1}$ となり、他の担体を用いた従来の研究で知られる担体あたりの硝化速度よりも大きな値であることが示され、ゼオライトは良好な微生物(硝化菌)付着担体となることが示された。
- (7)連続通水処理実験においても、濃度変動に対してはゼオライトのアンモニア性窒素吸着による緩衝作用が働くことや、硝化活性を高めるとゼオライトの生物学的再生がなされることが陽イオン収支をとることで確認された。負荷変動が大きいほどこの緩衝作用が大きく作用するものと考えられ、特に高濃度アンモニア性窒素含有廃水の処理に有効であると考えられる。

(8)単位ゼオライト量あたりのケルダール性窒素負荷率が $100 \mu \text{ gN}(\cdot \text{gゼオライト} \cdot \text{h})^{-1}$ 程度である場合は、廃水の C/N 比が 4 までの範囲ならばゼオライト上へ硝化菌が十分に付着でき、他栄養性細菌との競合による活性の低下は生じず、アンモニア性窒素が十分に除去されることが示された。しかし C/N 比が 4 を越えると、硝化菌と他栄養性細菌との間で競合が生じ、硝化菌の付着増殖量が減少し、硝化ならびにアンモニア性窒素の除去能力が低下することが示された。良好な硝化活性を維持するためには、硝化槽での有機物負荷を小さくし、他栄養性細菌の付着量が過剰にならないようにする必要がある。

第2章 引用、参考文献

- 1) 原 伸宜 高橋 浩 編 :ゼオライトー基礎と応用 講談社サイエンティフィク
- 2) G.H.Bolt,M.G.M.Bruggenwert 編著、岩田進午 他 訳:土壌の化学 学術出版センター pp.57-61
- 3) 清水博 監修:吸着技術ハンドブック 株式会社 NTS p.28 (1993)
- 4) 野田修司:高純度天然ゼオライトによる低濃度アンモニウムイオン除去と海水性硝化細菌を用いた再生に関する研究 東北大学博士学位論文 (1992)
- 5) W.M.Meier and D.H.Olson ,Molecular Sieve Zeolite I (ed., E.M.Flanigen and L.B.Sand),Academic ,(1971)
- 6) 内田 晴敏ら :アンモニア吸着ゼオライトの生物再生に関する基礎的研究 水道協会雑誌 第56巻第12号 (1987)
- 7) 内田 晴敏ら :ゼオライトのアンモニア吸着等温線に関する考察 水道協会雑誌 第56巻第2号 (1987)
- 8) 津野 洋ら :生物ゼオライトによるアンモニア性窒素の硝化に関する基礎的研究 土木学会衛生工学討論会 (1992)
- 9) 白水 暢ら:天然ゼオライトによる下水処理水中のアンモニアイオンの吸着ならびにアンモニア回収法の実験 的研究(I): 水道協会雑誌 第540号 pp.29-43,(1979)
- 10) 滝沢 智・桃井清至・加納裕士:ゼオライト吸着ー硝化脱 窒法による低濃度アンモニア性窒素の除去:衛生工学研究論文集 第27巻 pp.107-116,(1991)
- 11) 内田 晴敏、佐藤敦久: アンモニア吸着ゼオライトの生物再生に関する基礎的研究 :水道協会雑誌 第56巻 第12号 (1987)
- 12) 石橋 整ら:アンモニア吸着ゼオライトの微生物による再生 :第16回下水道研究発表講演集 pp.305-307, (1982)
- 13) 北川 幹夫ら:嫌気性流動床による下水処理: 第25回下水道研究発表会講演集 pp.327-329 ,(1988)
- 14) 楠田 哲也ら:嫌気性流動床における揮発性脂肪酸の分解特性と菌体量推定: 第25回下水道研究発表会講演集 pp.327-329 ,(1988)
- 15) T.Suidan,E.Strubler,Kao and T.Pfeffer:Treatment of Coal Gasification Wastewater with Anaerobic Filter Technology : Journal WPCF,Vol.55,No.10 pp.1263-1270 ,(1983)
- 16) Fox, T.Suidan and T.Pfeffer:Anaerobic Treatment of a Biologically Inhibitory Wastewater: Journal WPCF,Vol.60,No.1 pp.86-92,1983.
- 17) T.Pfeffer and T.Suidan:Continuous Processing of Toxic Organics in a Fluidized-Bed GAC Reactor Employing Carbon Replacement :Biotechnology and Bioengineering, Vol.33,pp.139-148,(1989)
- 18) 津野 洋、マクラム・スイダン:粒状活性炭流動床型嫌気性反応器による石炭ガス化廃水の処理特性のモデル化に関する研究:水質汚濁研究 第13巻 第8号 pp.515-524 ,(1990)
- 19) 津野 洋、マクラム・スイダン:数値モデルによる粒状活性炭流動床型嫌気性反応器での石炭ガス化廃水 処理の操作因子に関する研究: 水質汚濁研究 第13巻 第12号 pp.813-820 ,(1990)
- 20) 津野 洋、河村 正純、宗宮 功:粒状活性炭流動床型嫌気性反応器による高濃度フェノール廃水の処理: 土木学会第30回環境工学研究フォーラム論文集 pp.27-38 ,1993.
- 21) 内田 晴敏、佐藤敦久:ゼオライトのアンモニア吸着等温線に関する考察: 水道協会雑誌 第56巻第2号 pp. 41-47,(1987)
- 22) 原 伸宜、高橋 浩 編:ゼオライトー基礎と応用 講談社サイエンティフィク ,1990.
- 23) 津野洋、宗宮功、西村文武 :生物ゼオライトによるアンモニア性窒素の硝化に関する基礎的研究 土木学会第28回衛生工学研究討論会講演集 pp.28-30 (1992)
- 24) 西村文武、宗宮功、津野洋 :生物ゼオライトによるアンモニア性窒素の硝化に関する基礎的研究(その2) 土木学会第47回年次学術講演会要項集Ⅱ pp.792-793 (1992)

- 25) 西村文武、津野洋、宗宮功 生物ゼオライトによるイオン交換・硝化特性 第30回下水道研究発表会講演集 pp.30-32 (1993)
- 26) APHA, AWWA, WPCF : STANDARD METHODS, 17th EDITION, 1992
- 27) 日本下水道協会：下水試験方法, 1984
- 28) 川村 潤ら 担体にアンバーライトを用いた流動床による生物学的硝化 水質汚濁研究 14-3 pp.190-198, (1991)
- 29) 津野 洋、宗宮 功ら:ポリウレタンフォーム付着微生物反応器による都市下水のBOD除去及び硝化に関する研究:下水道協会誌 論文集 No.8 pp.41-51, (1993)
- 30) W.M.Meier and D.H.Olson, Molecular Sieve Zeolite I (ed., E.M.Flanigen and L.B.Sand), Academic (1971)

第3章 生物活性炭反応器での硝化阻害有機物質含有廃水からのアンモニア性窒素の除去特性に関する研究

第1節 概説

生物学的硝化脱窒処理を効率的に行わしめるためには、反応器内で硝化菌の濃度を高く保持し、かつその活性を高く維持することが必要となる。しかしながら、一部の産業廃水の他に、都市下水処理においても硝化阻害物質の存在が指摘されることがあり¹⁾²⁾³⁾⁴⁾、それらが汚泥処理施設からの返流水起源であるケースも報告されている。津野ら¹⁾は都市下水処理において硝化阻害が生ずることがあるが、これは生物分解性であり、またオゾンや活性炭処理を行うことで除去可能であることを示している。角野ら²⁾は返流水中の硝化阻害物質を調査し、活性汚泥処理での硝化阻害性の低減・除去パターンや廃水中濃度等から阻害物質は汚泥焼却の際に生成されたシアンであることを報告している。また、中村ら³⁾は未規制の有機塩素化合物が下水中から検出されることがあり、硝化への影響を指摘している。

硝化阻害の形態は、永続的なものと、一過性のものとに分けられるが、高濃度アンモニア性窒素、有機塩素化合物などは一過性の阻害を示すことが知られている^{4)・5)}。またシアンについても、 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の存在で汚泥の硝化能が30%半永久的に低減するとの報告があるが⁶⁾、 $0.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度の低濃度であれば、混合微生物系では、他栄養性細菌による分解が期待でき、シアン濃度の低減に伴い、硝化活性が回復するとの報告もある²⁾。阻害形態が一過性のものであれば、阻害物質濃度をすばやく低減させるプロセスを組み込むことにより、阻害物質混入等の際にも安定した硝化反応を得ることが可能となる。このようななか、フェノールをはじめ廃水中に存在する多くの硝化阻害物質は、活性炭吸着性であること⁷⁾や津野ら¹⁾の研究結果より、廃水からの硝化阻害物の低減と硝化促進プロセスとして、生物活性炭処理法を用いることが有用である可能性が高いと考えられる。

本章では、硝化阻害物質を含有した高濃度アンモニア性窒素含有廃水の例として、汚泥溶融プロセスの乾燥工程廃ガス洗浄スクラバー廃水(以下乾燥工程廃水という)を処理対象水とし、この廃水中の硝化阻害物質を特定を試みるとともに、その活性炭吸着性、生物分解性について検討する。そしてこれらをふまえ、乾燥工程廃水処理への生物活性炭反応器の適用性の検討を行うとともに、生物活性炭反応器での処理特性ならびに反応器の設計・操作因子について検討する。

第2節 汚泥乾燥工程廃水の水質および生物学的処理特性

3-2-1 概論

我が国では都市下水処理法として活性汚泥法が広く用いられているが、この処理法においては汚泥の発生量が多くなることが問題点の一つとしてあげられている。汚泥処理においても埋め立て、焼却など多くの処理・処分法が検討されているが⁸⁾、この汚泥溶融法は汚泥処理法のひとつであり、汚泥の減容化が図れること(焼却灰の1/5の体積、脱水汚泥の1/25の体積)、溶融スラグの資源化や重金属の封じ込めが可能等の利点から近年採用され

つつある。このプロセスにおいて汚泥は、濃縮工程、脱水工程、乾燥工程を経て、溶融処理される。これら一連の各工程において、濃縮分離液、脱水ろ液、乾燥工程乾燥工程廃水、電気集塵機排ガス洗浄廃水、冷却廃水等のいわゆる汚泥系返流水が生じることとなる。平成7年5月時のH処理場内での各返流水の水量および濃度について図3-1に示す。また汚泥溶融プロセスと乾燥工程廃水排出経路を図3-2に、乾燥工程廃水の水質を表3-1に示す。

この処理場内では搬入された汚泥は、溶融処理される前に10日前後貯留されている。この時に脱水ケーキの嫌気性分解反応が進行することになり、汚泥中では有機酸およびアンモニア性窒素が生成され、乾燥工程で気化し、乾燥廃ガス洗浄スクラバーで凝縮されることになり、乾燥工程廃水中のDOCおよびアンモニア性窒素濃度は各々120~2000mgC・L⁻¹および100~650mgN・L⁻¹と都市下水に比較して5~10倍程度と高いものとなっている。またATU-BOD値はDOCの約2.5倍の値を示し、有機物のほとんどは易分解性の有機物であり、またDOCのほとんどすべては有機酸で、その中で酢酸とイソ酪酸で50%以上を占めることが示されている。アルカリ度とアンモニア性窒素濃度とを比較すると完全な硝化にはアルカリ度が不足することも分かる。乾燥工程廃水は、発生水量からすると4%程度であるが、アンモニア性窒素濃度が他の工程からの廃水よりも高く、アンモニア性窒素排出量からすると20%も占めることとなる。これらは、一部処理場内の返流水処理施設において処理され、また一部は、都市下水処理場に返流され、処理されている。返流水、特に乾燥工程廃水は廃水濃度が高く、適切に処理することは汚泥処理上ひいては下水処理上重要でかつ必要な事項となっている⁹⁾。

表 3-1 乾燥工程廃水の水質

Item	Concentration
NH ₄ ⁺ -N	100-650 mgN・L ⁻¹
NO ₂ ⁻ -N	0-1 mgN・L ⁻¹
NO ₃ ⁻ -N	0-5 mgN・L ⁻¹
T-N	110-700 mgN・L ⁻¹
DOC	120-2000 mgC・L ⁻¹
(VFA)	
酢酸	25.2 %
プロピオン酸	17.3 %
n-酪酸	6.9 %
i-酪酸	27.3 %
n-吉草酸	13.4 %
i-吉草酸	9.9 %
ATU-BOD	300-5000 mg・L ⁻¹
アルカリ度	400-2000
pH	5.5-9.5

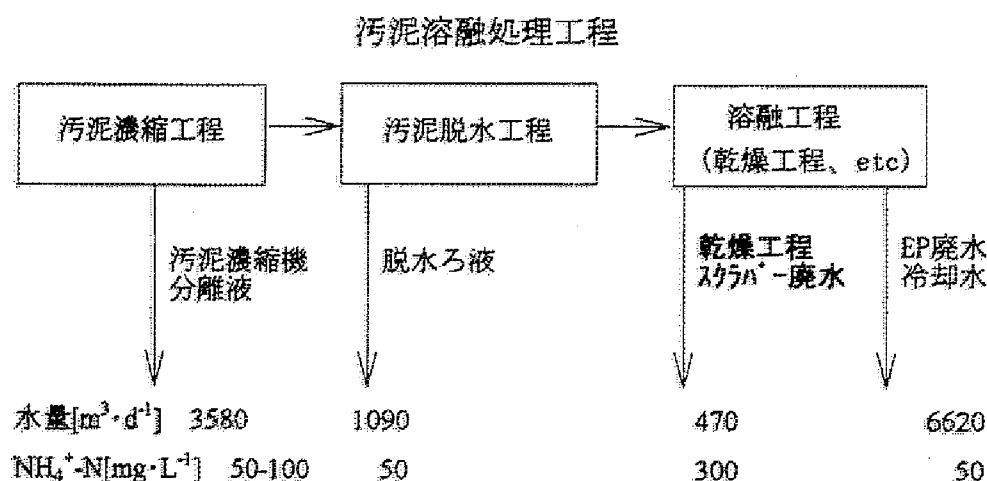


図 3-1 H処理場の汚泥系返流水水量およびそのアンモニア性窒素濃度*)

(1995年5月時 平均)

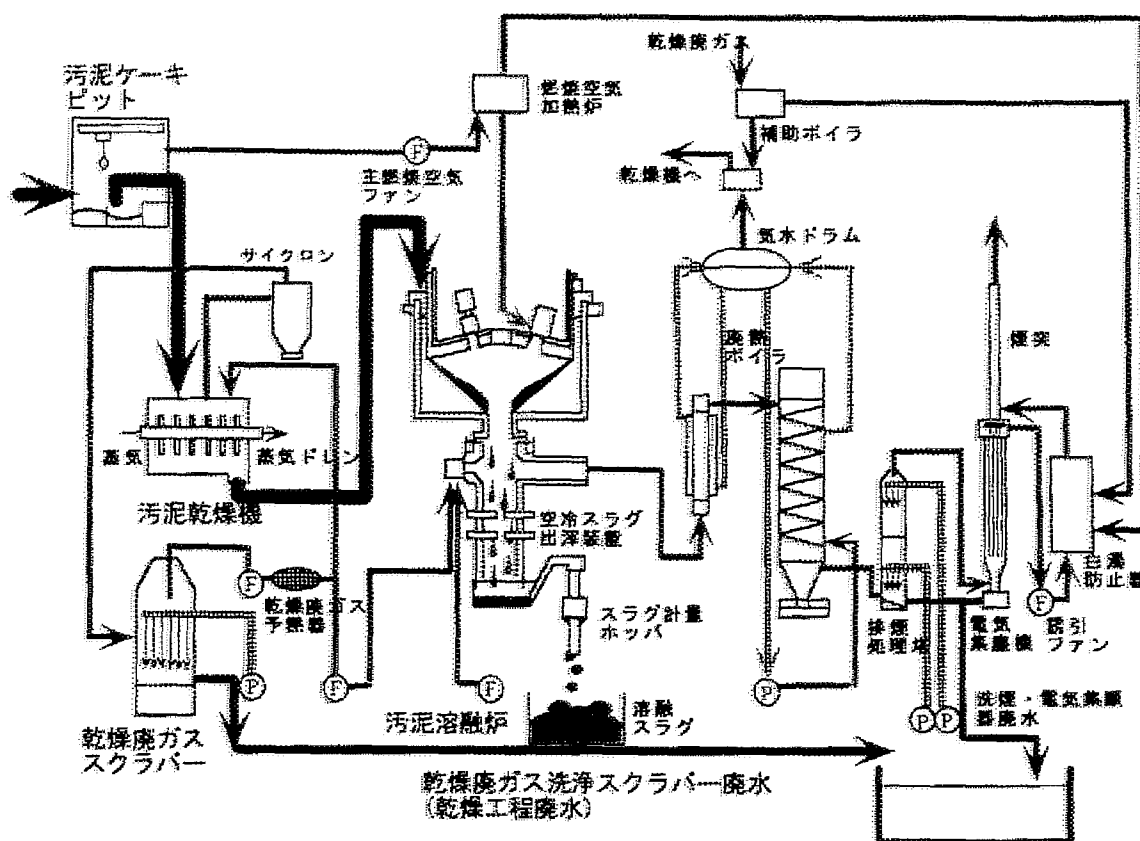


図3-2 汚泥溶融プロセスと乾燥工程廃水排出経路

本節では、乾燥工程廃水の有機物除去ならびに硝化特性と、それに含有される硝化阻害物質について検討する。

3-2-2 研究方法

汚泥乾燥工程廃水の硝化阻害特性は、回分式実験により、硝化菌の乾燥工程廃水中での酸化態窒素生成速度と、硝化阻害性のない人工廃水での酸化態窒素生成速度とを比較することにより評価した。用いた硝化菌はあらかじめ表3-2に示される人工廃水を用いて1.2cm×1.2cm×1.5cmの直方体のポリウレタンフォームに付着増殖させたものである。回分式実験はこの硝化菌付着ポリウレタンフォーム200個と、人工廃水または1μmメンブランフィルターでろ過した後の乾燥工程廃水とを3Lずつ容積4Lの反応器に各々投入して行った（このときの硝化菌付着ポリウレタンフォームの体積充填率は6.7%となる）。十分な曝気条件下で、経時的に試水を採取し、pH、アルカリ度、アンモニア性窒素、酸化態窒素、亜硝酸性窒素および溶解性有機炭素について分析を行った。

表3-2 硝化活性測定時の人工廃水

成分	濃度[mg・L ⁻¹]
NH ₄ Cl	770
NaHCO ₃	2900
KH ₂ PO ₄	66.7
MgSO ₄ ・7H ₂ O	66.7

また、活性炭吸着処理による硝化阻害性の除去効果を把握する目的で以下の実験を行った。平均粒径0.9-1.1mmの粒状活性炭(東洋カルボン株式会社製FILTRASORB 400)をイオン交換水で洗浄し、恒量が得られるまで105℃に設定した乾燥器中およびデシケーターにて乾燥させたものを供試活性炭とした。乾燥工程廃水各3Lを投入した回分式反応器を5

ケース用意し、各々に供試活性炭を投入率 $0 \sim 2.5 \text{ gGAC} \cdot \text{L}^{-1}$ の範囲で所定量($0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5 \text{ gGAC} \cdot \text{L}^{-1}$)投入した。この後にジャーテスターを用いて3時間混合攪拌し、活性炭処理を行った。各々の活性炭処理水は、 $1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、活性炭処理乾燥工程廃水とした。また pH および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度がこの乾燥工程廃水と等しくなるように作成した人工廃水(表 3-3)を対照として用いた。

これらの活性炭処理乾燥工程廃水または人工廃水が各3L入った容積4Lの回分式反応器に硝化菌付着ポリウレタンフォーム160個を各々投入し、曝気条件下で13時間での酸化態窒素生成速度を測定し、それを各活性炭処理水での硝化活性とした。さらに、汚泥乾燥工程廃水の硝化阻害が一過性のものであるのか、または硝化菌を死滅あるいは不活性化させるものであるのかを調べる目的で、各活性炭処理水での硝化活性測定後の硝化菌付着ポリウレタンフォームを、再度表3-3で示される組成の人工廃水中に各々移して、7時間にわたり、硝化活性を測定した。

硝化阻害特性を把握した後に、原因物質の特定を試みた。廃水中には多種の物質が混入しているものと予想されるために、活性炭吸着ならびにSep-Pak C18およびエバポレータにより、廃水中成分を分画し、阻害物質を含む画分を特定し、その画分について原因物質の検出、特定を行うこととした。

まず乾燥工程廃水中の有機物質のほとんどが酢酸や酪酸を主成分とする低分子量の有機酸であることから、有機酸の硝化菌への阻害性を以下の手順により検討した。はじめにポリウレタンフォーム付着硝化菌を用い、人工廃水中で硝化を行わせ、開始後3時間後の時点で調査対象の有機酸を所定の初期濃度になるように投入し、有機酸投入前と投入後の酸化態窒素生成速度から硝化活性に及ぼす有機酸濃度の影響について検討した。実験はプロピオン酸、n-酪酸、i-酪酸、n-吉草酸、およびi-吉草酸の5種の有機酸を調査対象物質とし、各々初期濃度が0、50、400、および800 $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ である4ケース、計20ケース行った。投入有機酸としては市販のカリウム塩あるいはナトリウム塩を用いることとした。ただし吉草酸に関しては市販の吉草酸を炭酸水素ナトリウムで中和させたものを用いた。

次に微量物質について検討を行うために以下に示す操作により分画を行った。まず廃水を $1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した後にロータリーエバポレータを用いて35℃で真空条件下において、蒸留画分および濃縮画分に分離した。硝化阻害物質がどちらの画分に移行するかを、蒸留画分の液および濃縮画分を再度水道水で希釈した液での硝化活性を測定することで判断した。硝化阻害物質が含有される画分についてさらに、Sep-Pak C18による吸着を行い、吸着画分および透過画分について

阻害物質が移行する画分を同じく硝化活性を測定することで判断した。また、乾燥工程廃水排出部にタンクを設置し、その中に活性炭を2週間浸漬させた後の活性炭吸着画分ならびに廃水の $1 \mu\text{m}$ メンブランフィルターろ液を直接 Sep-Pak C18に透過させた吸着画分についても検討した。Sep-Pak C18吸着画分は、ジクロロメタンを用い被吸着物を抽出し、硫酸ナトリウムによ

表 3-3 人工廃水の組成

成分	濃度[mg]
NH_4Cl	2540
NaHCO_3	1780
KH_2PO_4	200
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	水道水

る脱水処理を行った後、GC-MS分析に供した。また粒状活性炭を用いたケースでは、ジクロロメタンを用い、ソックスレー抽出およびKD濃縮器での濃縮後、GC-MS分析に供した。蒸留画分はpH2に調整した後に、ジクロロメタンを用いて液液抽出し、水層を蒸留-酸性画分とした。ジクロロメタン層は次にpH12に調整し再び液液抽出を行い、ジクロロメタン層を蒸留-中性画分および水層を蒸留-塩基性画分として分取した。それぞれについてさらに、ジクロロメタンによる液液抽出を行い、GC-MS分析に供した。硝化阻害のある画分中の各検出化合物については、標準物質での濃度列を作成し、対象物質での硝化阻害発現濃度について検討を加えるとともに、乾燥工程廃水中での濃度を定量し、阻害物質の特定を行った。GC-MSの運

転条件は表3-4に示すとおりである。上述の硝化阻害物質の特定のための分画操作図を図3-3に示す。

以上の汚泥乾燥工程廃水の硝化阻害性と活性炭吸着による阻害物除去効果の把握に関する実験はすべて 20℃に保たれた恒温槽中で行った。またポリウレタンフォーム付着硝化菌を投入した回分式反応器は、曝気を十分に行うことで槽内を好氣的条件下にするとともに完全混合状態となるようにした。

表 3-4 GC-MS 条件

島津製作所 GC-MS-QP 1000			
G C 条 件	カラム	ガラス	2100mm×2.6I.D.mm
	充填剤	担体	ChromosrbW
		粒径	80-100 mesh
		処理	Acid washed Silanized
	温度	範囲	50-250℃ 50℃で 5 分保持 250℃で 10 分保持
		上昇温度	10℃/min.
		Inj.温度	250℃
	キャリアガス	ガス	He
		流量	40 mL/min.
M S 条 件	試料注入量	4 μ L	
	検出器種類	電子衝撃イオン化陽イオン (EI)	
	イオン化電圧	70 eV	
	スキャン速度	1 回/3 sec	
	スキャン範囲	33-400 (m/e)	

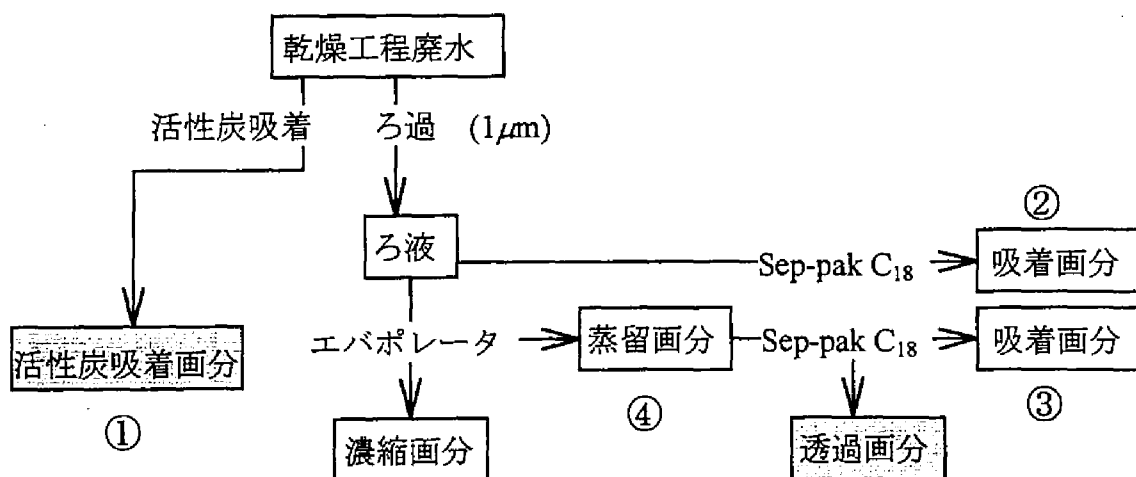


図 3-3 硝化阻害物質の特定フロー図

3-2-3 実験結果および考察

人工廃水および乾燥工程廃水を対象としたポリウレタンフォーム付着硝化菌による回分式硝化実験での酸化態窒素濃度ならびにアンモニア性窒素濃度の経時変化を図3-4の上段に、またその下段にDOC濃度の経時変化を示す。

人工廃水では、硝化は実験開始直後からその発現に時間遅れを来すことなく生じており、それに伴い廃水中のアンモニア性窒素濃度が低下し、45 時間後には完全に硝化がなされていることが示されている。これに対して、乾燥工程廃水では実験開始後約 36 時間経過するまでは反応槽内での酸化態窒素の増加は観察されず、36 時間以降から酸化態窒素が増加していることが示されている。また DOC 濃度では、実験開始後 10 時間までは大きな変化は見られなかったが、10 時間後から 36 時間までに $210\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ から $43\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ まで減少している。これはこの期間中に反応器中に他栄養性細菌が増殖し好氣的分解を行ったためである。乾燥工程廃水での、36 時間までのアンモニア性窒素の減少量は、DOC の除去に伴う菌体への同化量にほぼ相当し、また実験は好氣的条件下で行われたことから、この期間内でのアンモニア性窒素の硝化・脱窒は

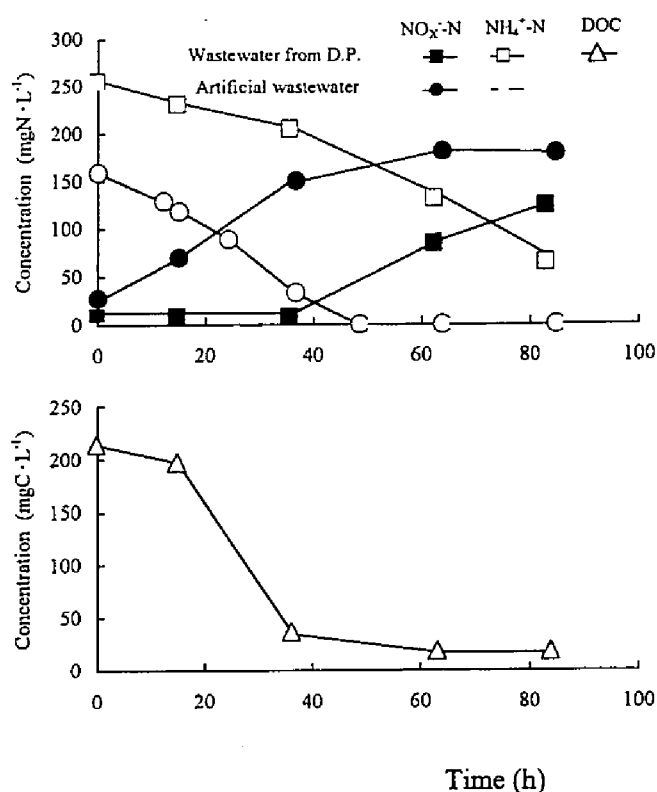


図3-4 回分実験での酸化態窒素濃度、アンモニア性窒素濃度ならびにDOC濃度の経時変化

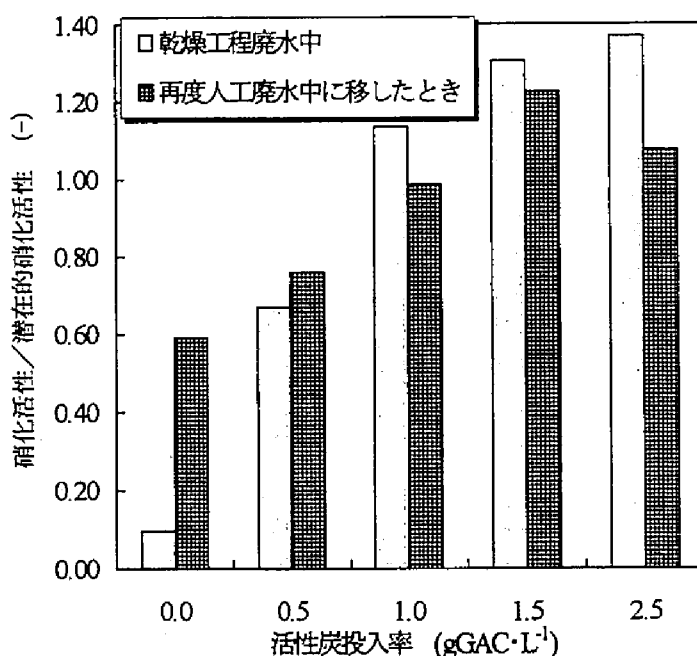


図3-5 活性炭処理乾燥工程廃での硝化活性と再度人工廃水中に移したときの硝化活性

ほとんどなされていないと判断される。従って乾燥工程廃水での実験の初期には硝化活性が抑制されていると判断される。酸化態窒素濃度の増加で示される硝化の発現は、DOC濃度が低下した後に行われていることから、有機物の減少あるいはその生物学的な分解と並行して起こる硝化阻害物質の分解に伴って硝化阻害が除去されたものと推察され、乾燥工程廃水中に含まれる硝化阻害物質は生物分解可能なものであると考えられる。硝化活性は人工廃水においては $56.4 \mu \text{gN} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{個} \cdot \text{ポリウレタンフォーム})^{-1}$ であり、また乾燥工程廃水においては硝化発現後の活性では $35.8 \mu \text{gN} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{個} \cdot \text{ポリウレタンフォーム})^{-1}$ であり、硝化阻害物質除去後の硝化活性は約6割近く回復されていることが示されている。

図3-5に、各活性炭処理乾燥工程廃水および未処理水での硝化活性、ならびにそれら各廃水中のポリウレタンフォーム付着硝化菌を各活性炭処理乾燥工程廃水から人工廃水に移行した後の硝化活性を、対照とした人工廃水中での硝化活性(潜在的硝化活性)に対する比で示す。この実験に供したポリウレタンフォーム付着硝化菌の潜在的硝化活性は $43.8 \mu \text{gN} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{個} \cdot \text{ポリウレタンフォーム})^{-1}$ であった。ポリウレタンフォーム付着硝化菌投入直後から活性炭処理後の乾燥工程廃水と未処理の廃水の間に酸化態窒素生成速度の差が見られ、13時間の硝化実験時間内においては、活性炭処理を行わなかった乾燥工程廃水は硝化阻害性が高く、対照とした人工廃水での活性の1割以下の活性しか発現しないことが示されている。これに対し、活性炭処理を行った乾燥工程廃水では、硝化阻害性が低減されていることが示されており、活性炭投入率を $0.5 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ とした処理水で硝化活性が人工廃水の7割、活性炭投入率が $1 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上の処理水では人工廃水中の硝化活性とほぼ同等の活性が得られることが示されている。活性炭処理を行わなかった廃水中で阻害を受けた硝化菌は、人工廃水

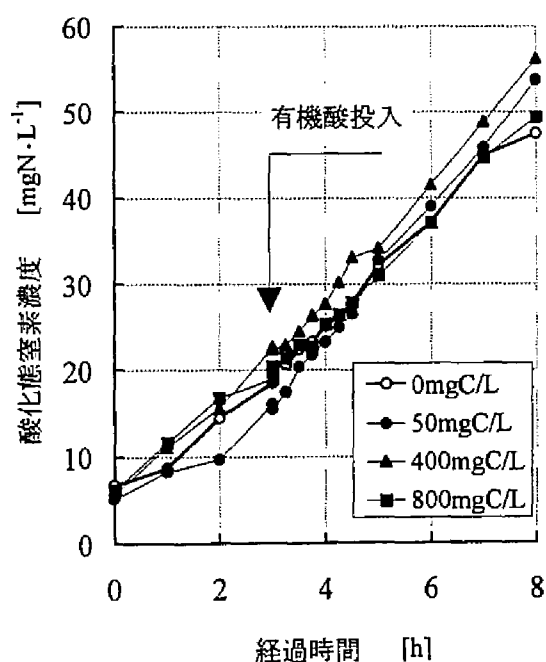


図3-6 有機酸投入ケースの酸化態窒素の経時変化

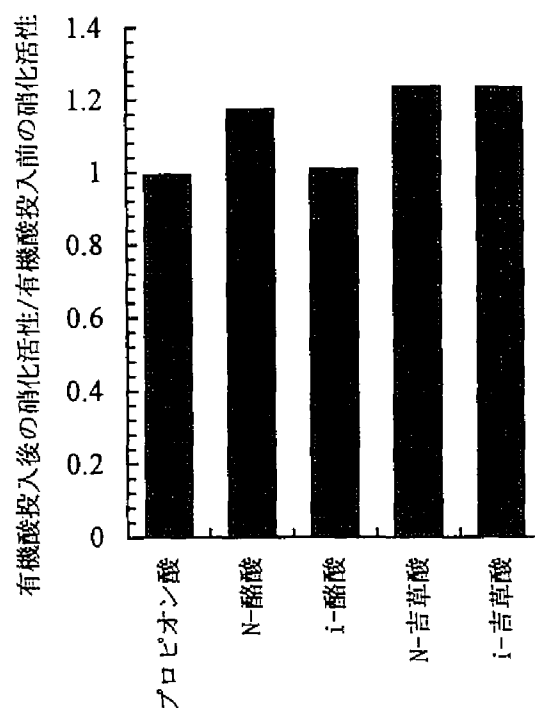


図3-7 有機酸(800mg·L⁻¹)投入前の硝化活性に対する投入後の比

中に移行した後は活性を潜在的活性の約 6 割まで回復することが、また活性炭投入率を $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ とした処理水では約 8 割まで回復することが示されている。これらの結果より、乾燥工程廃水中の硝化阻害物質は、活性炭処理により除去することが可能であること、またその硝化阻害物質による阻害は一過性のものであることが示された。

次に硝化阻害物質特定のための実験結果について述べる。まず有機酸による影響に関して例として図3- 6に*n*-吉草酸の回分実験結果を示す。投入有機酸濃度の異なるどのケースにおいても有機酸の投入前後で酸化態窒素の生成速度には差異が無く、濃度が $800\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下の範囲内においては硝化活性に影響を与えないことが示されている。プロピオン酸、*n*-酪酸、*i*-酪酸、*i*-吉草酸に関

しても同様な結果が得られ、これらによる硝化阻害はみられなかった。図3- 7に各有機酸を $800\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ となるように投入したときの、投入前の硝化活性に対する投入後の比について示す。これらの結果より、乾燥工程廃水中の有機酸によっては、硝化阻害は発現せず、他の物質に起因するものと考えられる。

乾燥工程廃水中の微量有機物質中の硝化阻害物質検出結果について図3- 8から図3- 11に示す。これらの図に付記した番号①～④は、図3- 3に示したフロー図中での番号と対応している。図3- 8および図3- 9に乾燥工程廃水中の活性炭吸着-ジクロロメタン抽出画分およびSep-Pak C18吸着-ジクロロメタン抽出画分でのマスクロマトグラムを示す。活性炭吸着画分ではフェノール、クレゾールなどの芳香族化合物が主に吸着され、Sep-Pak C18吸着によりアルコールやシクロプロパンなどの飽和環状炭化水素系化合物が主に吸着され

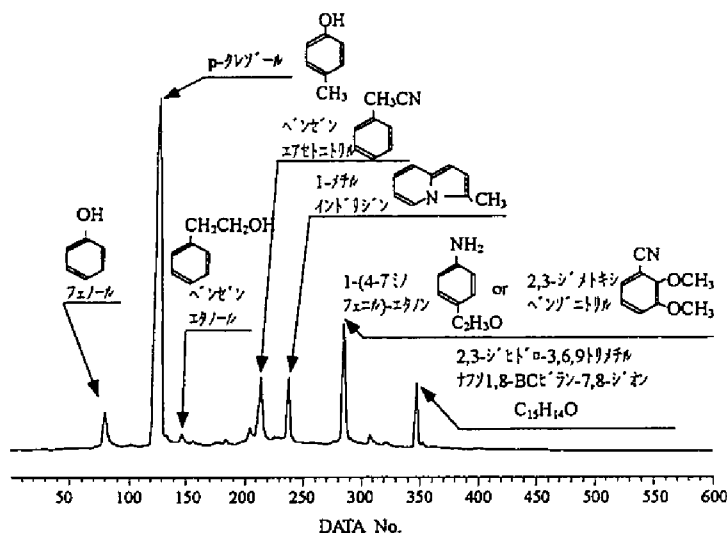


図3- 8 活性炭吸着-ジクロロメタン抽出画分のマスクロマトグラム ①

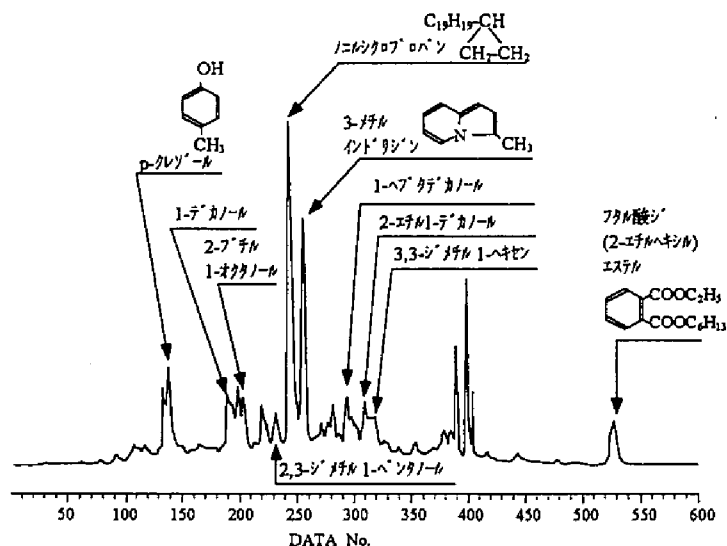


図3- 9 乾燥工程廃水の Sep-Pak C18 吸着-ジクロロメタン抽出画分のマスクロマトグラム ②

ていることが示されている。乾燥工程廃水中のDOC成分は主に酢酸等の低分子量の有機酸であることが示されているが、これらのマスクロマトグラムより量的にわずかながら高級炭化水素や高級アルコールの存在が認められる。またこれらの吸着画分中ではハロゲン化有機物(特に有機塩素化合物)は検出されなかったが、芳香族化合物およびベンゼンアセトニトリルや3-メチルインドリジンなどの窒素化合物誘導体、窒素含有複素環式化合物などの窒素含有有機物が存在することが特徴としてあげられる。

汚泥乾燥工程廃水のロータリーエバポレータでの濃縮画分および蒸留画分における硝化阻害性について検討したところ、濃縮画分では潜在的硝化活性の52.2%の硝化活性を示し、同様に蒸留画分においては19.9%の活性しか示さず、硝化阻害物質は、蒸留画分に多く移行する結果となった。さらに蒸留画分をSep-Pak C18に透過させたときの透過水の硝化阻害性を調査したところ90%以上の硝化阻害性が確認され、硝化阻害物質はSep-Pak C18では吸着除去されないものであることが示された。

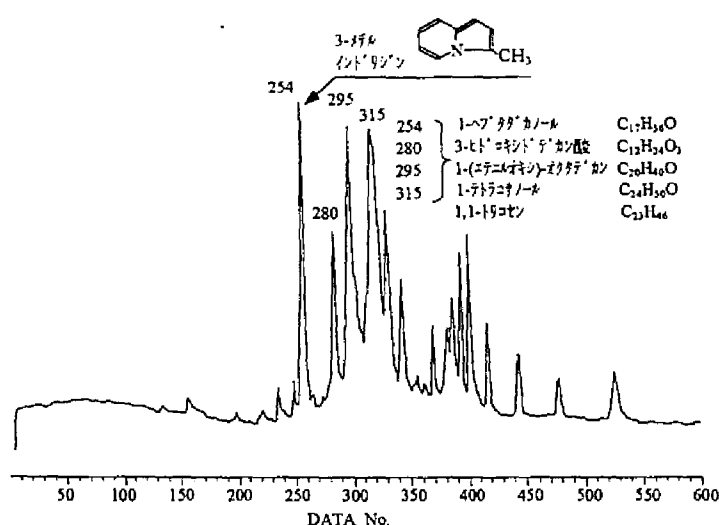


図 3-10 ロータリーエバポレータによる
蒸留画分のマスクロマトグラム ③

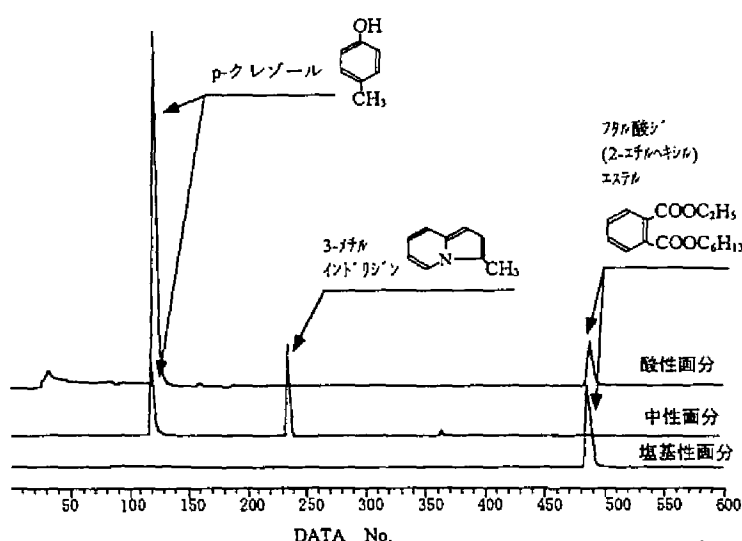


図 3-11 流入水の蒸留画分の
水-ジクロロメタン液液抽出での
各画分のマスクロマトグラム ④

図3-10に蒸留-Sep-Pak C18吸着-ジクロロメタン抽出画分でのGC-MS分析結果について示す。また図3-11に蒸留画分をジクロロメタンとの液液抽出したときのGC-MS分析結果について示す。図3-10から蒸留-Sep-Pak C18吸着-ジクロロメタン抽出画分中には、炭化水素化合物が多く検出されることが示されているが、Sep-Pak C18カートリッジで除去された後にも透過液中で硝化阻害性が認められることから、これらは乾燥工程廃水での硝化阻害原因物質である可能性が小さいものと考えられる。また図3-11から蒸留画分中には、p-クレゾール、3-メチルインドリジン、フタル酸エステルが比較的多く存在していることが示されている。フタル酸エステルは可塑剤として広く用いられ、低濃度の場合は硝化阻害を示さないものと考えられることから、p-クレゾールについて標準物質を用い、硝化阻害性を検討した。この結果を図3-15に示す。p-クレゾール濃度が5mg・L⁻¹程度存在することにより、硝化活性が9割近く低下することが示された。液液抽出での酸性、中性、塩基性の各画分中濃度より、蒸留画分中でのp-クレゾール濃度を算出したところ11.1mg・L⁻¹と算出された。乾燥工程廃水中のp-クレゾール濃度はDOC中の5~10%を占めることが示され、乾燥工程廃水の主な硝化阻害物質である可能性が高いことが示唆された。

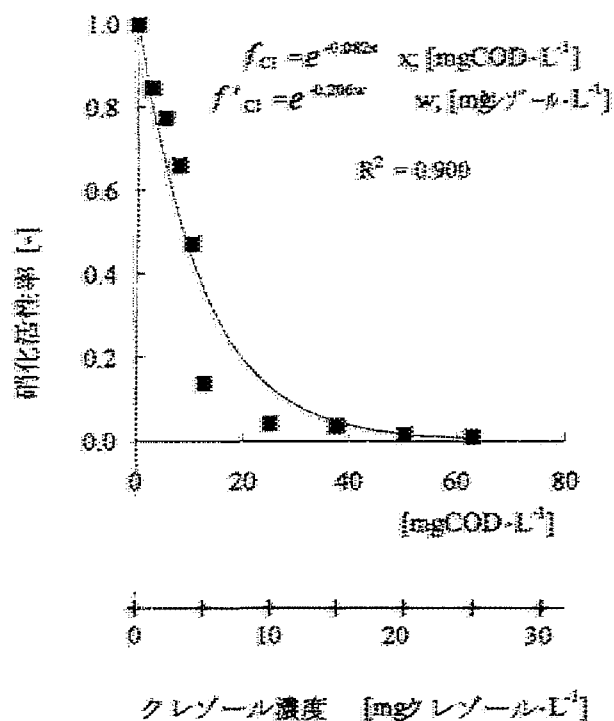


図3-15 p-クレゾールでの硝化阻害

第3節 硝化阻害物質の活性炭吸着性及び生物分解性

3-3-1 概論

乾燥工程廃水中で発現する硝化阻害は活性炭吸着処理により除去可能であるが、本節では、前節で乾燥工程廃水中の主な硝化阻害物質であると考えられる p-クレゾールについて回分式実験により活性炭吸着性及び生物分解性を把握するとともに実廃水の連続処理において硝化阻害物質の低減と硝化促進プロセスとしての生物活性炭処理法の適用性について検討する。

3-3-2 研究方法

〔活性炭吸着性の把握〕

p-クレゾールの活性炭吸着特性は、回分式実験において活性炭に対する p-クレゾールの吸着等温線図を描き、それより求められる吸着等温式により把握・評価する。供試活性炭は東洋カルボン社製の FILTRASORB 400 である。実験は、活性炭投入率を 1gGAC・L⁻¹ に

固定し、市販の p-クレゾール標準物質をイオン交換水に添加した溶液（以下 p-クレゾール標準液と呼ぶ）の濃度を 0 から 1000mg p-クレゾール・L⁻¹ まで（0、5、15、30、50、75、100、200、300、500、750 及び 1000 mg p-クレゾール・L⁻¹）変化させたケース、及び p-クレゾール標準液の濃度を 450mg p-クレゾール・L⁻¹ に固定し、活性炭投入率を 0～2.5gGAC・L⁻¹ まで（0、0.5、1.0、1.5、2.0 及び 2.5gGAC・L⁻¹）変化させたケースで行った。活性炭投入後直ちにジャーテスターで攪拌を開始し、経時的に 5mL ずつ採水した。サンプリング液は 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過した後、波長 277nm の吸光度を測定し、あらかじめ求めておいた検量線により濃度を把握した。なお、実験は 20℃に保たれた恒温室で行った。これらをもとに吸着等温線図を得て、その係数の値を評価することにより、活性炭吸着特性を把握した。

[生物分解性の把握]

回分実験において DOC 濃度の経時変化によりその分解速度を求め、これにより p-クレゾールの生物分解特性を把握する。実験では乾燥工程廃水が流入する污泥系返流水処理施設の活性汚泥を採取し、実験に供することにした。この返流水処理施設では SRT の長い運転がなされ硝化菌が十分存在していると考えられたため、また p-クレゾールを含む廃水を処理しているため、DOC 濃度の減少と硝化反応との関係を把握する本実験に適していると考え、この施設の汚泥を選択した。まず、汚泥に付着している DOC 成分を洗浄・除去し、供試汚泥を得た。すなわち、污泥系返流水を活性汚泥処理している施設の活性汚泥を採取し、50mL ずつ遠沈管に取り、3500rpm で 5 分間遠心分離させ、上澄みは捨て汚泥のみを得た。この汚泥をイオン交換水で再び分散させ、さらに遠心分離を行った。このように汚泥の洗浄を繰り返すたびに DOC 濃度を測定し、汚泥の洗浄の前後で DOC 濃度に変化がほとんどなくなった時点で、この汚泥を生物分解性把握回分実験に供した。次にビーカーに活性汚泥を 3500～4500mgSS・L⁻¹ に調整して 1L ずつ投入し、表 3- 5 に示される成分の基質を加えた。実験は p-クレゾールの初期濃度が 80、100、120、160、200 及び 240mgC・L⁻¹ となるケース、及びコントロールとして p-クレゾールを加えず汚泥と無機基質のみを加えたケースを設定した。これらをジャーテスターあるいはスターラーで攪拌し、曝気を開始して好気条件を与え、経時的にサンプリングし、コントロールと p-クレゾールを投入したケースとを比較しながら DOC 濃度の変化をもって p-クレゾール濃度の変化を把握した。また、各サンプリング液の酸化態窒素濃度及び亜硝酸性窒素濃度を測定することで、p-クレゾール濃度の減少に伴って硝化阻害が緩和され、酸化態窒素濃度が上昇していく様子を把握し、さらに硝化速度とその時点の p-クレゾール濃度との関係を把握した。

表 3- 5 基質

NH ₄ Cl	191
KH ₂ PO ₄	15
NaHCO ₃	865
MgSO ₄ ・7H ₂ O	100

3-3-3 実験結果

[活性炭吸着性の把握]

吸着等温線図を作成した。これを図 3- 12に示す。これらの関係は Freundlich 型の吸着等温式を用い、以下のように式示された。

$$q' = 92.5C^{0.196} \quad (3-1)$$

河村らは、同種の粒状活性炭を用いた実験により、フェノールについては $q' = 43.1 C^{0.276}$ 、PCP については $q' = 131C^{0.279}$ と

いう式を示している^{10, 11)}。これらと比較すると、p-クレゾールにおけるKの値は 92.5 となり、フェノールと PCP の 43.1 と 131 の間の値であり、p-クレゾールの吸着効率はフェノールの約 2 倍、PCP の約 70%となっている。一般に、 $1/n$ については 0.1~0.5 なら吸着は容易であり、2 以上の物質は難吸着性であるとされている。本実験から p-クレゾールについては、 $1/n=0.196$ であり、吸着性の高い物質であると言える。

また、回分式反応器での p-クレゾールの活性炭への吸着反応による液相中の p-クレゾール濃度の経時変化は簡易的に以下の式で表すことができる。

$$V(dC/dt) = -k(q' - q)M \quad (3-2)$$

$$dq/dt = k(q' - q) \quad (3-3)$$

ここで、V : 反応器容量 (L)

M : 粒状活性炭量 [g]

C : 液中 p-クレゾール濃度 [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$] k : 吸着反応速度定数 [h^{-1}]

q' : p-クレゾールの活性炭平衡吸着量 [$\text{mg} \cdot \text{gGAC}^{-1}$]

q : p-クレゾールの活性炭吸着量 [$\text{mg} \cdot \text{gGAC}^{-1}$]

式(3-1)、式(3-2)及び式(3-3)を用いてシミュレーションを行い、ベストフィットの値として吸着速度係数を求めたところ 0.25(1/h)の値が得られた。河村ら 52)、79)は、フェノール及び PCP で吸着速度定数として 1.5(1/h)及び 0.05(1/h)と示しており、p-クレゾールはこれらの値の間に位置し、活性炭に吸着される速さはフェノールの 1/6、PCP の 5 倍であった。

以上の結果、p-クレゾールは活性炭への吸着性が高い物質であることが示され、活性炭乾燥工程廃水中の主な硝化阻害物質である p-クレゾールを除去あるいは低減させるための手段として活性炭吸着処理が有効であるということが示された。

[生物分解性の把握]

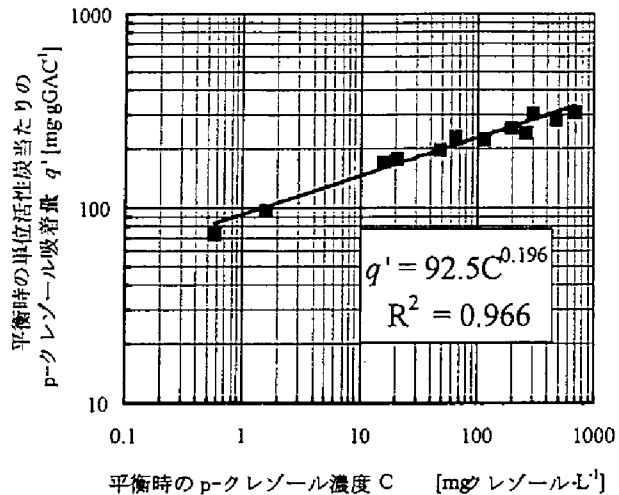


図 3- 12 等温吸着線

図 3-13 に表 3-5 の無機性基質以外に DOC 成分として p-クレゾールが初期濃度 $100\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ となるように添加したケースにおける NO_x 濃度及び DOC 濃度の経時の変化を例として示す。実験開始直後は硝化阻害を受けていることを示しているが、16 時間後の時点では DOC 濃度が低減されたために硝化阻害が緩和されて NO_x 濃度が急激に上昇している。他のケースにおいても同様の傾向が見られた。図 3-13 では硝化阻害が緩和され始める時点での DOC 濃度が $40\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度であることが示されているが、初期 p-クレゾール濃度が $120\sim 240\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ のケースでは、硝化阻害が緩和されて酸化態窒素濃度が上昇し始める時点での DOC 濃度が若干上昇するケースも見られる。また、実験開始後 DOC 除去速度が急激に速くなる時点までの時間は、p-クレゾール初期濃度が高いほど長い傾向が見られ、若干の馴致期間が必要と見られる。これらのケースにおいて DOC 除去速度は 1.07 、 1.32 、 1.50 、 1.70 、 2.10 及び $2.51\text{mgC}\cdot\text{gSS}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ となった。図 3-14 に DOC 濃度と各ケースにおける硝化活性比との関係をまとめて示す。ここで示す硝化活性比とは、各ケースの硝化活性を汚泥に

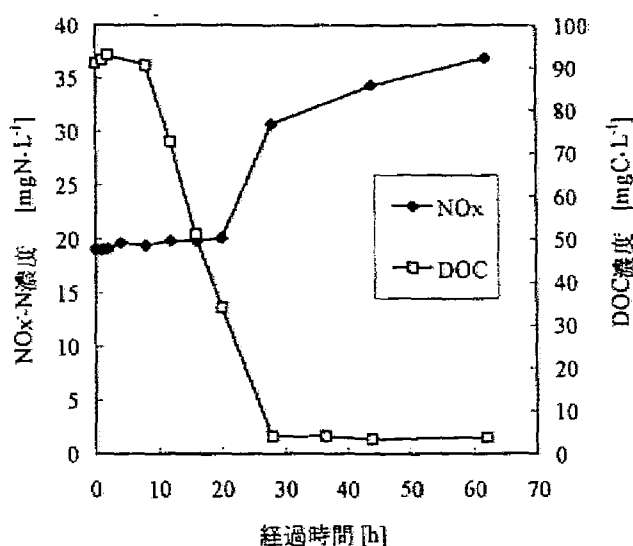


図 3-13 DOC 濃度と各ケースにおける硝化活性比との関係

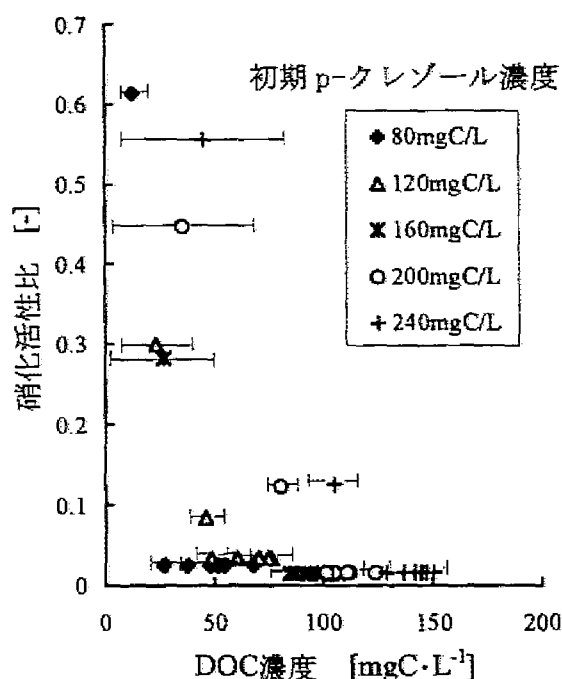


図 3-14 DOC 濃度と硝化活性比との関係

無機基質のみを添加したケースにおける硝化活性で割ったものをいう。DOC 濃度は、p-クレゾールを添加した各ケースでの DOC 濃度から汚泥に表 3-5 の無機基質のみを加えたケース（コントロール）での DOC 濃度を差し引いて表した。いずれのケースにおいても DOC 濃度の減少とともに硝化活性が上昇していく様子が確認された。

以上の結果より、分解が開始するまで若干の馴致期間が必要なものの、p-クレゾールは活性汚泥によって生物学的に分解が可能であることが確認された。また、DOC 除去速度は $1.07\sim 2.51\text{mgC}\cdot\text{gSS}^{-1}\cdot\text{hr}^{-1}$ となり、DOC 濃度が安全側で捉えて $40\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度まで低

減されれば硝化阻害が緩和され硝化活性が上昇することが示された。これらの結果より、p-クレゾールは生物分解が可能であり活性炭吸着性であることが示され、乾燥工程廃水中の硝化阻害は主としてp-クレゾールによるものと考えられる。

第4節 パイロットプラントによる処理特性と操作因子の検討

3-4-1 概論

前節の検討結果より、乾燥工程廃水中には、p-クレゾールが硝化阻害の発現する濃度以上に存在し、このことにより廃水が顕著な硝化阻害性を示すものの、それは一過性であり、また活性炭吸着および生物分解により除去され得るものであることが示された。これにより活性炭を微生物付着担体とした流動床型反応器を用いると、阻害物質の活性炭吸着による阻害発現濃度以下への低減と、活性炭に付着増殖した微生物による分解の両機構により、硝化阻害性を除去あるいは低減した円滑な処理が期待できる。

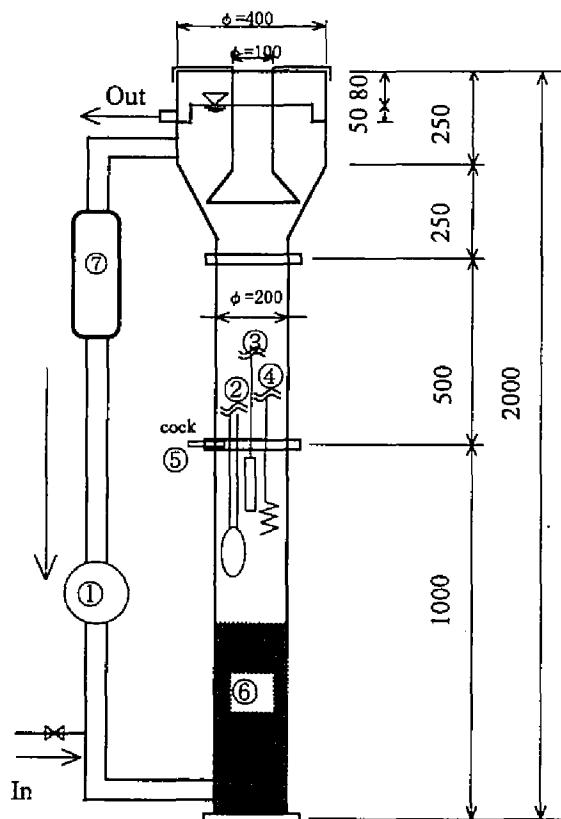
本節では、粒状活性炭を担体とした流動床型の好気性反応器の適用を試み、有機物除去と生物学的硝化に着目して、その連続処理特性と設計操作因子についての検討を試みる。

3-4-2 研究方法

パイロットプラントの概要

H処理場の汚泥処理棟内にパイロットプラントを設置し、乾燥工程廃水の硝化特性と設計操作因子について検討を試みた。プラントは貯留槽、沈殿池、原水タンク、ならびに粒状活性炭流動床型生物反応器で構成されている。乾燥工程廃水は貯留槽で一度貯留された後に、原水移送ポンプで沈殿槽に流入される。ここでSS成分を低減させた後、原水タンクを経て原水供給ポンプにより反応槽へ給水される。

生物反応槽は上部に気泡集積部を備えた有効容積87Lの堅型のものである。その諸元および概略を図3-16に示す。活性炭は、乾燥工程廃水中の阻害性の除去効果把握実験で用いたものと同じ製品の粒状活性炭を用いた。活性炭充填量は、硝化が発現するまでの期間を約20日とし、その期間内は阻害物質が活性炭によって除去しうる量を概算して、反応槽当たり7kg投入することとした。反応槽上部から反応槽内の液を引き抜き底部に循環させる(循環流量は反応器内線速度が $50\text{--}70\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)ことにより、担体



- | | |
|------------|--------|
| ①循環・流動用ポンプ | ②曝気装置 |
| ③pHコントローラー | ④ヒーター |
| ⑤サンプリングコック | ⑥粒状活性炭 |
| ⑦クーラー | |

図3-16 実験装置の概略図

表 3-6 パイロットプラント 運転条件

Run No.	日にち	HRT		負荷率	最小値-最大値(平均)
		[d]	[h]	TKN [mgN·(gGAC) ⁻¹ ·d ⁻¹]	DOC [mgN·(gGAC) ⁻¹ ·d ⁻¹]
1	0-25	3.16	75.8	0.27-0.69 (0.47)	0.057-0.463 (0.207)
2	26-38	2.97	71.3	0.36-0.47 (0.40)	0.157-0.392 (0.227)
3	39-51	3.66	87.8	0.27-0.34 (0.31)	0.057-0.636 (0.281)
4	52-71	2.14	51.4	0.65-1.49 (1.02)	0.222-0.642 (0.391)
5	72-88	2.34	56.2	0.40-1.73 (1.02)	0.200-1.28 (0.624)
6	89-109	1.09	25.4	2.01-5.40 (2.92)	0.63-6.81 (3.39)
7	110-139	0.66	15.8	2.59-5.57 (4.45)	6.02-12.1 (9.51)
8	143-160	0.56	13.4	4.17-10.7 (6.60)	12.6-33.1 (20.7)
9	174-194	0.56	13.4	1.02-26.2 (6.10)	4.47-76.9 (16.2)
10	194-206	1.65	39.6	1.49-1.70 (1.60)	3.70-4.45 (4.18)
11	206-229	1.46	35.0	1.74-4.44 (2.96)	5.90-9.28 (6.99)

を膨潤・流動させることにし、かつ反応槽内を擬似的に完全混合状態となるようにした。反応槽内に設置したヒーターおよび循環系統に設置したクーラーにより、反応槽内の水温が 30℃に保たれるように設定した。また、実験開始後、硝化によるアルカリ度の枯渇とそれに伴う pH の低下が観察されたために、実験開始後 18 日目において pH コントローラーを設置し反応槽内の pH が 8～8.5 の範囲に保たれるように設定した。反応槽内は好気的条件下となるように、送気量 8～30NL・min⁻¹ の範囲内で曝気を行った。

パイロットプラント運転期間の操作条件を表 3-6 に示す。平成 5 年 11 月 19 日に反応槽を処理場の砂ろ過水で満たした後、活性炭 7kg を投入し、返流水処理施設での返送汚泥 6L を植種用として投入して運転を開始した。設定操作条件は水理学的滞留時間を 2.9～0.56 日の範囲で変化させることによって行ったが、期間中の乾燥工程廃水中のアンモニア性窒素濃度が乾燥器の操作条件あるいは処理汚泥の質等により大きく変動したため、流入アンモニア性窒素濃度ならびに設定水理学的滞留時間から計算される単位担体量当たりのアンモニア性窒素負荷率別に 11 条件を設定した(Run 1～11)。なお実験期間中の 39 日目において、貯留槽中に水酸化ナトリウム水溶液が混入し反応槽内の pH が 11 まで上昇する事故があり、槽内の pH を低下させた後に、再度植種を行うとともに 39 日目から 51 日目までの間廃水の負荷を下げて運転を行った(Run3)。また 117 日目～124 日目および 136 日目～137 日目は、乾燥工程廃水中の DOC 濃度の急激な上昇とそれに伴う反応器中の DOC 濃度の上昇の為に反応槽への廃水流入を停止させ、回分式運転とした。実験期間中は生物反応槽への流入水(乾燥工程廃水)および反応槽内のアンモニア性窒素、酸化態窒素(硝酸性窒素、亜硝酸性窒素)、全窒素、SS、溶解性有機炭素を測定するとともに、反応槽内の pH、アルカリ度、DO、水温の環境条件を監視することにした。

以上の実験で、酸化態窒素(亜硝酸性窒素、硝酸性窒素)はブランルーベ社製オートアナライザーⅡを用いて測定した。DOCは、ガラス繊維ろ紙、あるいは孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過後、島津製作所製全有機炭素計 TOC-5000 を用いて測定した。その他の項目は STANDARD METHODS¹²⁾および下水試験方法¹³⁾に準拠した。

3-4-3 結果および考察

図 3-17 にパイロットプラントの全運転期間中の、流入乾燥工程廃水および反応槽内混合液の pH の経時変化を示す。Run 1 から Run 6 の運転期間内では流入乾燥工程廃水は pH8 ～10 付近のアルカリ性であった。その後の運転期間内では、しばしば酸性となった。乾燥工程廃水の水質は、汚泥の種類や質、乾燥の度合い等の乾燥器の操作条件により大きく変動すると言われている¹⁴⁾。Run 1 から Run 6 の運転期間内では凝集剤として石灰を用いた汚泥が搬入されており、廃水の pH がアルカリ性を示す傾向にあった。また Run 7 以降の運転期間内では、搬入汚泥は高分子系凝集剤を用いたものが中心となり、酸性を示す傾向にあった。アルカリ度は流入水中には $400\sim 2000\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ の範囲であったが、硝化を行わしめる時にはアルカリ度不足になる場合が多く、反応槽内では pH 制御により、アルカリ度を供給することにした。反応器中の pH は運転初期には一時硝化に伴うアルカリ度の枯渇により、酸性側に低下することが生じたが、pH コントローラー設置後は 8～9 の範囲内で制御され運転が行われた。また反応槽内は好氣的条件(DO 濃度が $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上)となるように運転を行ったが、TKN 負荷および DOC 負荷率が $12[\text{mgN}\cdot(\text{gGAC})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}]$ 以上

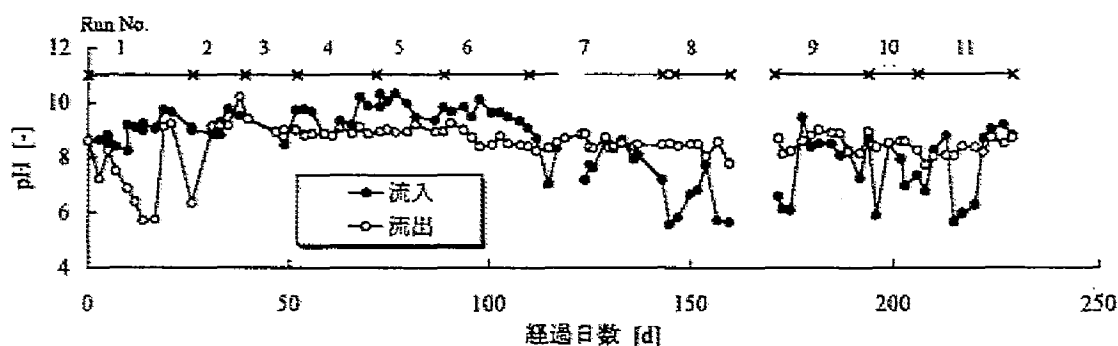


図 3-17 pH の経時変化

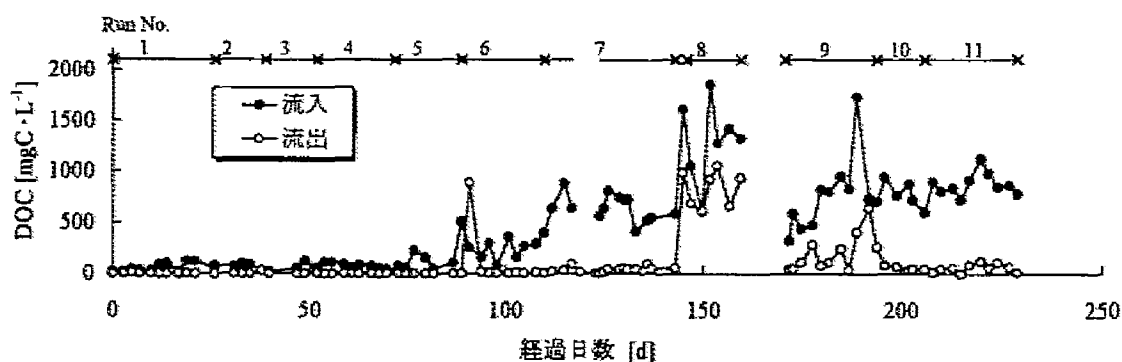


図 3-18 DOC の経時変化

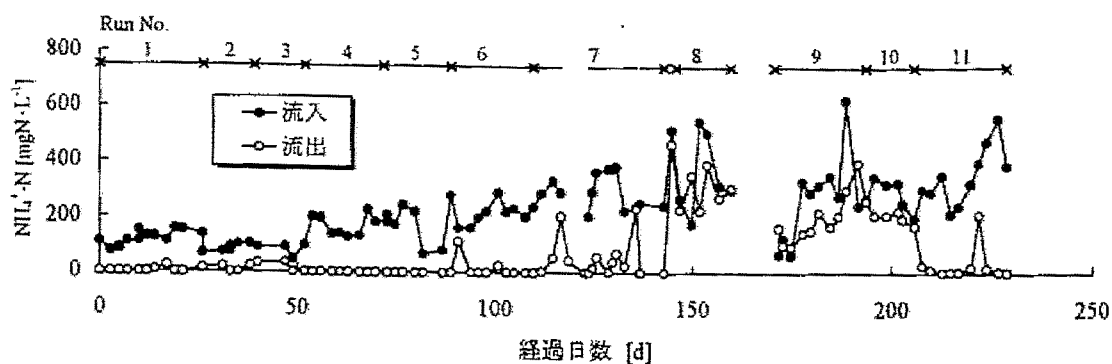


図 3-19 アンモニア性窒素の経時変化

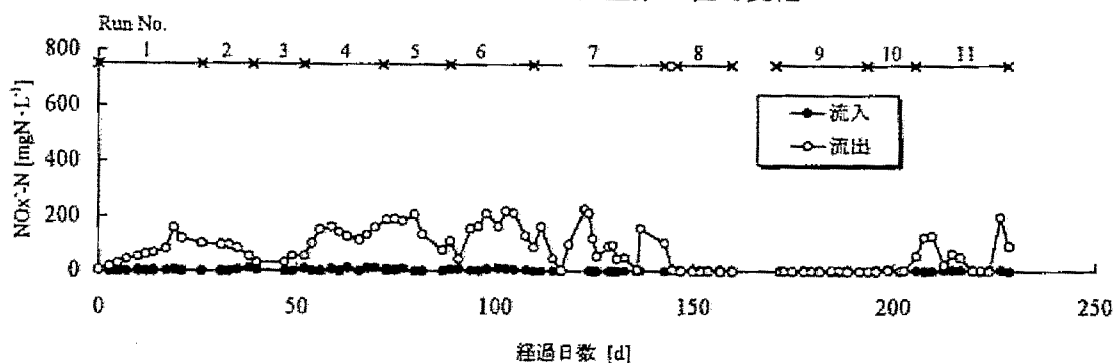


図 3-20 酸化態窒素の経時変化

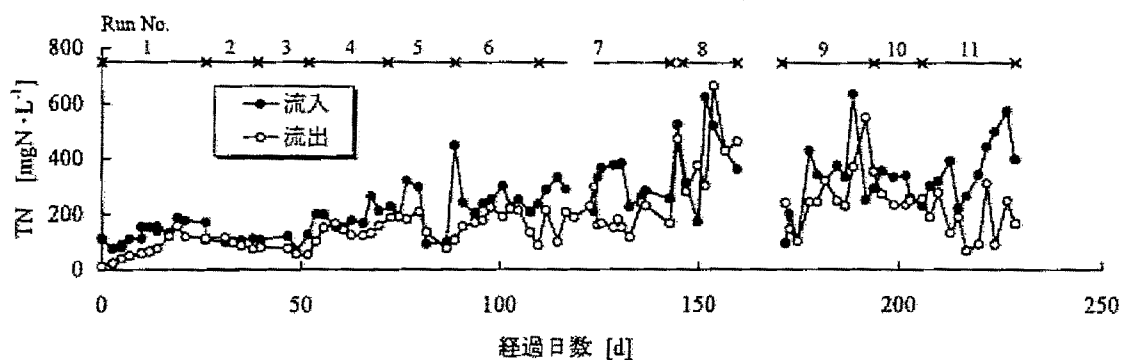


図 3-21 全窒素の経時変化

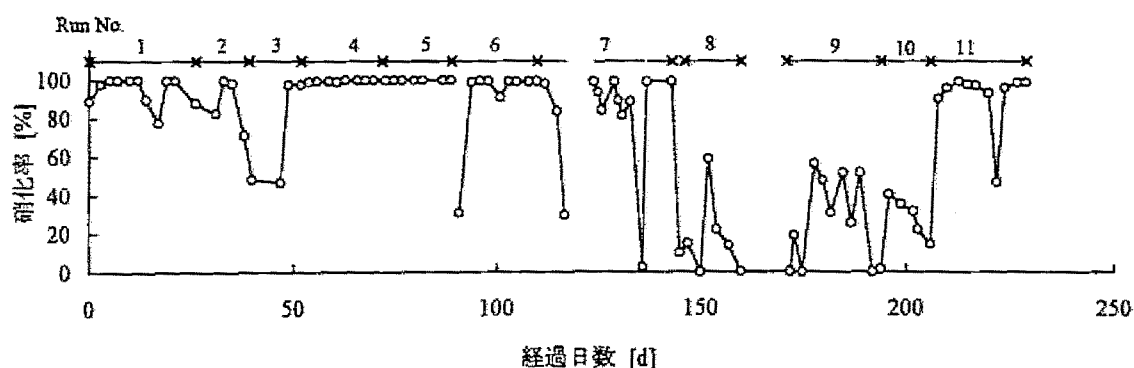


図 3-22 硝化率

となる Run 7～9 の一時期には DO 不足となるケースが生じることがあった。

図 3-18 に DOC の経時変化について示す。乾燥工程廃水中の DOC 成分は大半が低分子量の有機酸であり、生物易分解性物質である。従って Run 7～9 および Run 6 の一時期を除く低負荷時にはほぼ完全に除去されていることが示されている。図 3-19、図 3-20、およ

び図 3-21 にアンモニア性窒素、酸化態窒素ならびに全窒素の経時変化を示す。また図 3-22 に硝化率（硝化量/流入アンモニア性窒素量×100 (%)）として計算した）の経時変化を示す。運転開始直後から、酸化態窒素の上昇が観測され、硝化が発現していることが示されている。

なおパイロットプラントを用いた本実験を開始する前に、予備検討として同型のパイロットプラント 2 基を直列に設置し、両反応槽にゼオライトを 10kg 投入したケースで各反応槽あたりの水理学的滞留時間を 48 時間に設定し処理実験を行ったところ、前段の反応槽内では硝化が行われず DOC 除去がなされ、後段の反応槽においてはじめて亜硝酸型の硝化が生じる結果となった(図 3-23 参照)。反応槽内に活性炭を投入した本研究で硝化が実験開始直後から良好に発現していることは、運転初期で滞留時間を 3 日と長く設定したことに加え、流入廃水が低濃度でありかつ、硝化阻害物質が活性炭に吸着除去され低濃度になっていたことによるものと考えられる。また酸化態窒素はほぼ 100% 硝酸性窒素であり、亜硝酸性窒素はほとんど検出されなかった。

Run 1～Run 6、Run 11 の期間においては反応槽内の pH が適切に制御され、かつショックロード的な有機物の負荷の急上昇が無い場合にはほぼ 100% の硝化率が得られている。なお Run 3 の初期に硝化率が低下しているのは反応槽内の pH が 11 以上になったトラブルによるものである。また Run 7～Run 10 においては TKN 負荷率とともに DOC 負荷率が高くなっており、

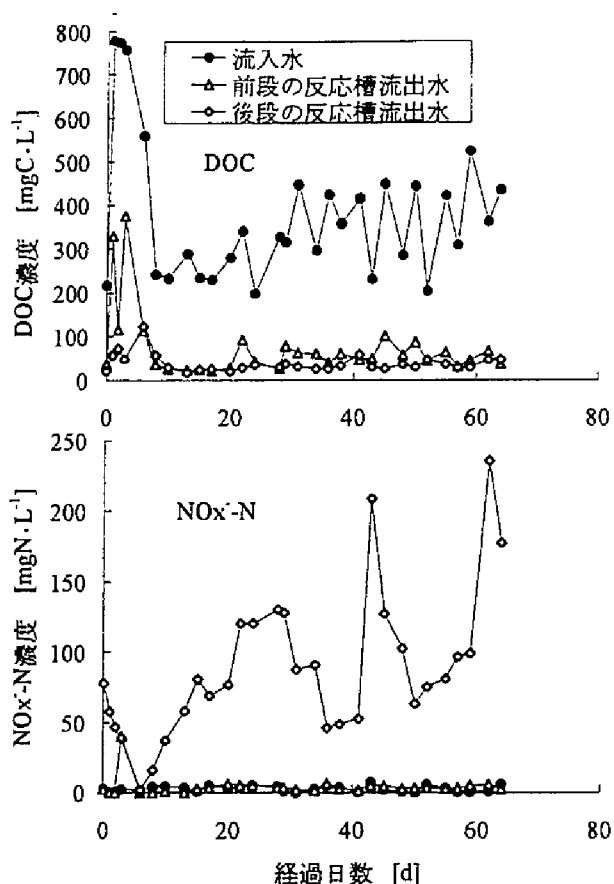


図 3-23 担体にゼオライトのみを使用したケース

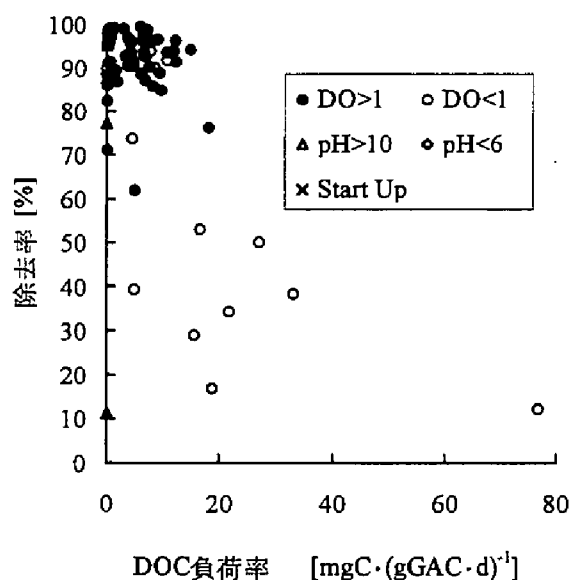


図 3-24 反応槽内の活性炭当たりの DOC 負荷率と DOC 除去率の関係

それに伴い反応槽内の溶存酸素濃度の低下が生じ、脱窒が生じるケースが見られた。この期間において、あるいはショックロード的な負荷がかかった場合には、溶存酸素濃度が $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上存在するケースにおいても硝化率の低下する現象が観察された。

以上の処理結果を反応槽内の溶存酸素ならびにpH条件等により5ケースに分類し、DOCならびにTKNの負荷率に基づいて整理することにした。この場合、有機物除去および硝化に関与する主な機構は、活性炭およびそれに付着増殖している微生物によるものと考えられることから、単位活性炭当たりの負荷率を設計・操作因子として用いることにした。図3- 24に反応槽内の活性炭当たりのDOC負荷率とDOC除去率の関係を示す。これから槽内の溶存酸素濃度が $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上存在する条件下では $16\text{mgC}\cdot(\text{gGAC})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 以下のDOC負荷率で90%以上のDOC除去率が得られることがわかる。また、図3- 25にTKN負荷率に対する硝化率の関係を、図3- 26にDOC負荷率に対する硝化率の関係を示す。硝化率が90%以上を示すものは溶存酸素濃度が $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上存在する条件でかつ、TKN負荷率が $5\text{mgN}\cdot(\text{gGAC})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 以下、DOC負荷率が $10\text{mgC}\cdot(\text{gGAC})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 以下のケースにおいて、また反応槽内のDOC濃度が低いケースにおいて見られた。そこで次に槽内のDOC濃度と硝化率の関係を求め、図

3- 27に図示した。反応槽内に溶存酸素が存在し、好氣的状態の時においても、槽内のDOC濃度が $40\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ を越える範囲において硝化率の減少が生じている。これらは、流入水のDOC濃度の急激な上昇により、反応槽内の硝化阻害物質が活性炭の吸着能力を超え上昇したことによるものと考えられる。従って、乾燥工程廃水の適切な硝化には反応槽内のDOCを $40\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下に下げ、DOCの消長と挙動を同じくする硝化阻害物質を除去する必要があると考えられる。以上のことより好気性活性炭流動床で、有機物除去および硝化を十分に生じさせるためには、有機物負荷を $10\text{mgC}\cdot(\text{gGAC})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 以下とし、かつ反応槽内の

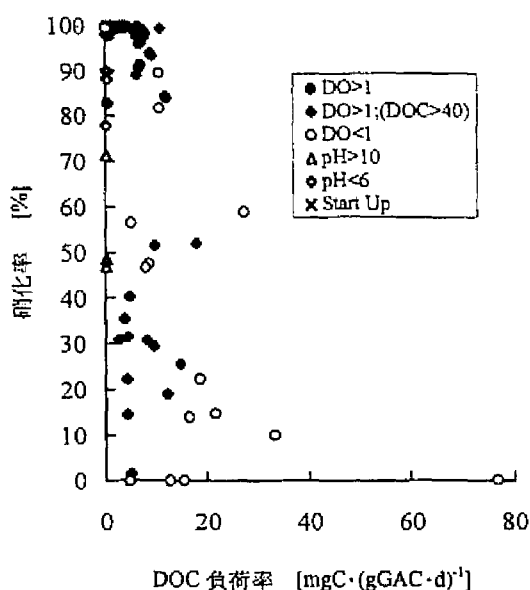


図3- 26 DOC負荷率に対する硝化率の関係

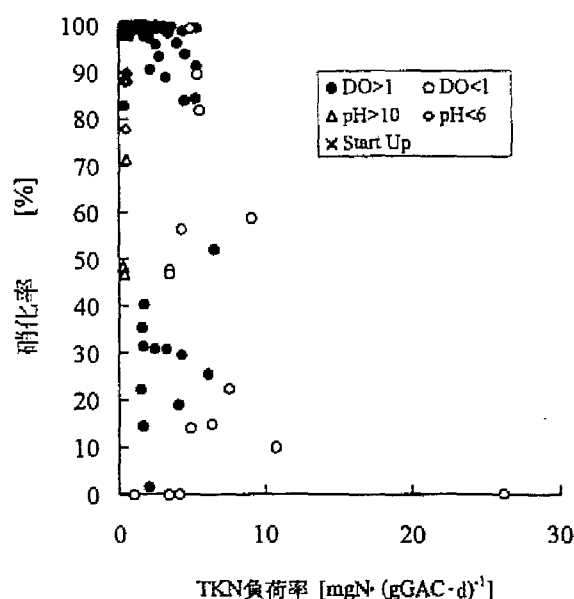


図3- 25 TKN負荷率に対する硝化率の関係

DOCを $40\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下になるように運転する必要がある、このような条件下では $5\text{mgN}\cdot(\text{gGAC})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ までTKN負荷率を上昇させるものと判断される。この状態での硝化速度は、 $4.5\sim 5\text{mgN}\cdot(\text{gGAC})^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。

実験での供試活性炭の反応槽内での見かけ密度 ($1.37\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) より活性炭単位体積あたりの硝化速度に換算すると $6.17\sim 6.85\text{mgN}\cdot\text{cm}^{-3}\text{担体}\cdot\text{d}^{-1}$ に相当する。従来から研究されている微生物付着担体を用いた、あるいは包括固定化担体を用いた硝化実験では、角田らの生活廃水を利用した活性炭を付着担体として利用した実験では純酸素曝気、水温 $11.6\sim 27.4^{\circ}\text{C}$ の運転条件下で $0.23\sim 0.28\text{mgN}\cdot\text{cm}^{-3}\text{担体}\cdot\text{h}^{-1}$ ¹⁵⁾、都市下水処理を対象とした包括固定化担体で $0.1\sim 0.13\text{mgN}\cdot\text{cm}^{-3}\text{担体}\cdot\text{h}^{-1}$ ¹⁶⁾、人工廃水を対象としたゼオライトや、アンバーライトを付着担体として用いた実験では、水温が約 20°C の条件下において $0.25\text{mgN}\cdot\text{cm}^{-3}\text{担体}\cdot\text{h}^{-1}$ ^{17, 18)}、都市下水を対象としたポリウレタンフォームを微生物付着担体とした実験で $0.08\text{mgN}\cdot\text{cm}^{-3}\text{担体}\cdot\text{h}^{-1}$ ¹⁾等が報告されており、本研究においてもそれらと同程度かそれ以上の単位担体体積あたりの硝化活性が得られていることが示されている。

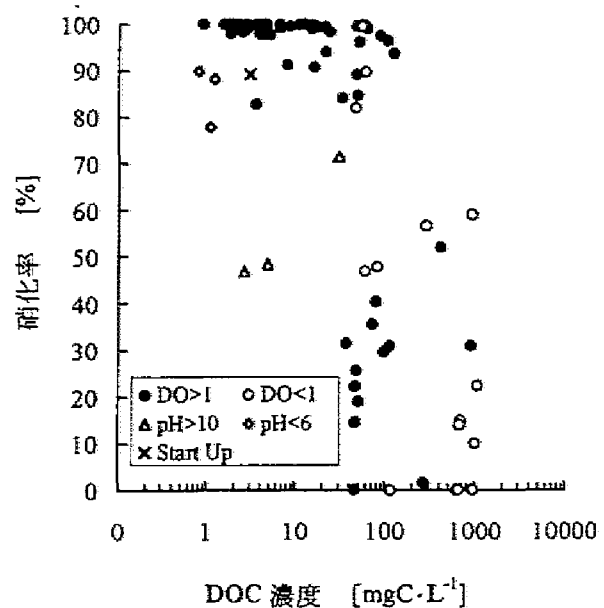


図3-27 反応槽内のDOC濃度と硝化率の関係

第5節 結語

本章では、硝化阻害物質を含有した高濃度アンモニア性窒素含有廃水の例として汚泥の熔融処理法の前処理である汚泥乾燥工程の際に発生する乾燥工程廃水を取り上げ、この廃水の有機物除去ならびに硝化を目的として、廃水の硝化阻害性を把握し、その除去法として活性炭処理法の効果について検討するとともに、活性炭を担体とした流動床反応器を用いて、その除去特性ならびに流動床型反応器の設計操作因子について検討を行った。以下に本研究で得られた結果についてまとめる。

- 1) 乾燥工程廃水には、硝化阻害物質が含まれるが、活性炭吸着処理による除去が可能である。
- 2) この硝化阻害物質は廃水中のDOC濃度の生物学的な分解と並行して低減することが示され、生物分解が可能なものであると判断される。
- 3) 乾燥工程廃水の硝化阻害は、硝化菌を死滅させるものではなく、阻害物質を除去すると硝化活性が回復する一過性のものである。
- 4) 汚泥乾燥工程廃水中の有機物は、90%以上が有機酸であり、易分解性物質である。

- 5) 上記4点の硝化阻害特性をふまえ、GC-MS分析等を行い乾燥工程廃水含有物質の検出・定量と検出された物質の硝化阻害性を検討した結果、乾燥工程廃水での硝化阻害はp-クレゾールによるものと考えられる。
- 6) p-クレゾール標準液を粒状活性炭投入率 1gGAC/L で3時間の活性炭吸着処理を行う場合、p-クレゾール濃度が 50mg p-クレゾール/L 以下では p-クレゾールはほぼ 100%活性炭に吸着される。
- 7) p-クレゾールについての等温吸着式は Freundlich の吸着等温式 ($q' = K \times C^{1/n}$, K 及び n は定数) を用いて $q' = 92.5 \times C^{0.196}$ となった。また、p-クレゾールにおける K の値は 92.5 となり、フェノールと PCP の 43.1 と 13152)、79) の間に位置し、p-クレゾールの吸着効率はフェノールの約 2 倍、PCP の約 70% となった。 $1/n$ の値は 0.196 であり、吸着効率の高い物質であることが示された。
- 8) p-クレゾールの吸着速度係数として 0.25(1/h) が得られた。河村ら 52)、79) は、フェノール及び PCP で吸着速度係数として 1.5(1/h) 及び 0.05(1/h) と示しており、p-クレゾールはこれらの値の間に位置し、活性炭に吸着される速さはフェノールの 1/6、PCP の 5 倍であった。
- 9) 活性汚泥を用いた好気性処理においては p-クレゾールの分解は若干の馴致期間が必要となるものの、生物分解が可能であり、その分解速度は $1.07 \sim 2.51 \text{ mgC} \cdot \text{gSS-l} \cdot \text{h}^{-1}$ となることが示された。
- 10) DOC 濃度が $100 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度以上では硝化阻害が発現するが、活性汚泥の生物反応により DOC 成分が低減されるにつれて硝化阻害が緩和され、硝化活性が上昇する。若干の上下はあるものの、安全側で捉えて DOC 濃度が $40 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度以下に低減されると硝化阻害が緩和され始める。
- 11) 粒状活性炭流動床型反応器の適用により、硝化阻害性のある廃水の円滑な硝化が可能となる。
- 12) 粒状活性炭流動床型反応器では、槽内の溶存酸素濃度が $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上存在する条件下では $16 \text{ mgC} \cdot (\text{gGAC})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 以下の DOC 負荷率で 90% 以上の DOC 除去率が得られる。
- 13) 水温 30°C 、pH8-9 の条件下では、槽内の溶存酸素濃度を $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上とし、DOC 負荷率が $10 \text{ mgC} \cdot (\text{gGAC})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であれば、TKN 負荷率が $5 \text{ mgN} \cdot (\text{gGAC})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 以下の時には 90% 以上の硝化率を達成しうるが、反応器の DOC 濃度は $40 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下で運転されることが必要である。

以上により本章においては、硝化阻害物質を含有する乾燥工程廃水の生物学的硝化において粒状活性炭流動床の適用性を示すとともに、適切な処理のための設計操作因子を提示した。

第3章 引用、参考文献

- 1) 津野 洋、宗宮 功、渡辺尚之、松本信行：ポリウレタン付着微生物反応器による都市下水のBOD除去及び硝化に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.30 No.357 pp.41-50 (1993)
- 2) 角野秀樹、木田孝一：硝化に及ぼす返流水の影響 第32回下水道研究発表会講演集 pp.520-522 (1995)
- 3) 中村栄一、小森行也：土木研究所資料第2972号
- 4) 田中宏明、中村栄一、小森行也：2,4ジクロロフェノールを含む下水の活性汚泥処理特性：第30回下水道研究発表会講演集 pp.762-764 (1993)
- 5) A.C. Anthonisen, R.C.: Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid : Journal WPCF Vol.4 8, No.5, pp.835-853, 1976.
- 6) 遠矢泰典：生物学的脱窒素法の歴史的考察 -その1- 用水と廃水 Vol.13 No.11 1971
- 7) 井出哲夫：水処理工学 -理論と応用- 第2版 pp.401-477、技法堂出版
- 8) 大島吉雄：汚泥の処理・処分, 下水道年鑑 1987年度版, 日本下水道新聞社, pp.259-271(1987)
- 9) 栗林宗人：返流水対策を考慮した下水処理システム設計に関する研究, 京都大学学位論文(1985)
- 10) 河村正純、津野 洋、宗宮 功、芳善根 粒状活性炭反応器による含フェノール廃水のメタン発酵に関する研究 土木学会第47回年次学術講演会講演集、第2部 1992
- 11) 河村正純、津野 洋、宗宮 功、芳善根 粒状活性炭嫌気性反応器によるペンタクロロフェノールの処理 土木学会第49回年次学術講演会講演集、第2部 pp.1144-145 1994
- 12) APHA, AWWA, WPCF : STANDARD METHODS, 17th EDITION, 1992
- 13) 日本下水道協会：下水試験方法, 1984
- 14) 株式会社クボタ 汚泥溶融施設返流水の処理特性, 1992
- 15) 角田省吾、嶋田和夫、青柳由重：活性炭流動床を用いた微生物によるアンモニアの硝化 化学工学 40, 420-422
- 16) 日本下水道事業団技術評価委員会：包括固定化担体を用いた硝化促進型循環変法「ペガサス」の評価に関する報告書, 1992
- 17) 津野 洋、西村文武、宗宮 功：生物ゼオライトを用いたアンモニア性窒素の除去特性に関する研究 土木学会論文集 No.503/II-29, pp.159~166, 1994.11
- 18) 川村 潤、海田輝之ら：担体にアンバーライトを用いた流動床による生物学的硝化, 水質汚濁研究 14-3 pp.190~198, 1991

第4章 生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器による汚泥乾燥工程廃水の処理特性に関する研究

第1節 概説

第2章において生物ゼオライト反応器では、ゼオライトによるアンモニア性窒素の吸着とその表面に付着した硝化菌による硝化ならびに硝化に伴うゼオライトの吸着能の再生を行うことが可能となることを示した。また、第3章では、生物活性炭反応器を用いて、硝化阻害物質を含む高濃度アンモニア性窒素含有廃水の有機物除去および硝化を行い、硝化阻害物質の活性炭吸着および活性炭表面に付着増殖した微生物反応により、廃水の負荷が $5\text{mgN} \cdot (\text{gGAC} \cdot \text{d})^{-1}$ 以下のケースにおいて、反応槽内の有機物濃度が $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下になる場合において、円滑な処理が可能となることを示した。

本章では、乾燥工程廃水の有機物除去ならびに窒素除去を試みる。既述の2つの章の結果を踏まえ、生物活性炭反応器ならびに生物ゼオライト反応器を組み合わせ、硝化阻害性の除去と脱窒、ならびにアンモニア性窒素の吸着および硝化による処理特性を把握するとともに安定した処理を得るための操作因子について検討を加える。また、付着微生物量の測定方法についても検討し、反応器中の生物分布およびその活性の分布特性からも検討を加え、装置の処理特性や設計操作因子との関係について考察を行う。

第2節 研究方法

4-2-1 概論

生物学的窒素除去では、装置内に好気部ならびに無酸素部を現出せしめる必要があり、無酸素部ならびに好気部の組み合わせ方法として、様々な手法が提案されている¹⁾。本章の研究では、生物ゼオライト反応器では、硝化反応を進行させる必要があること、円滑な硝化を行わせるためには硝化阻害物質濃度の低減を図る必要があることから、処理システムの前段に生物活性炭反応器を設置し、後続に生物ゼオライト反応器を取り入れ、硝化液循環方式にて有機物除去ならびに窒素除去を行わしめることとした。嫌気好気循環方式とすることにより、廃水中の有機物を脱窒のための水素供与体として活用することが可能となると同時に、硝化過程で消費されるアルカリ度の供給も期待できる²⁾。実験は、投入担体量の異なる2ケースにおいて、各々廃水の流入水量すなわち反応器内の水理的滞留時間を順次変化させて行った。

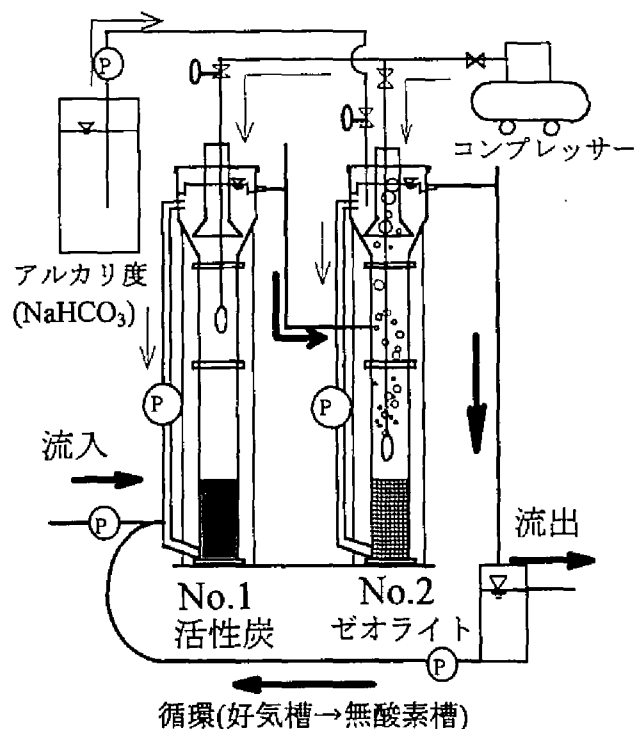


図4-1 流動床型反応器の概略図

4-2-2 連続通水処理実験

実験装置は沈殿池、原水タンク、流動床型反応器 2 槽からなる。図 4-1 に流動床型反応器の概略を示す。

実験は、反応槽内の担体量の異なる 2 つの系列(A 系列および B 系列)で行った。各系列の前段の反応槽(第 1 反応槽;無酸素槽)には平均粒径 0.9-1.1mm の粒状活性炭 FILTRASORB 400(東洋カルゴン社製)を、後段の反応槽(第 2 反応槽;好気槽)にはゼオライト[硬質クリノプチロライト:ゼオグリーン 6 号 (日本ゼオライト社製)]を吸着剤・微生物附着担体として投入した。反応器は各系列では、第 1 反応槽、第 2 反応槽ともに同型ものを用いた。A 系列では、各容量 102 L の反応槽に活性炭 5kg、ゼオライト 20kg を各々投入した。また、B 系列では、容積各 87L の反応槽に活性炭 5 kg、ゼオライト 7kg を各々投入した。各々の反応槽では上部から槽内の混合液を引き抜き、底部に循環させることにより、各担体を流動・膨潤させるようにした。両反応槽には、ウォータージャケットあるいはヒーターを設置し、反応槽内を 30℃に保持するようにした。水温を 30℃に設定したのは、この乾燥工程廃水は排出時に 40℃以上となることから、反応器の設置位置を考慮することにより、これらの廃水熱を有効に利用できるものと考えられるからである。また第 1 反応槽には ORP 計を設置し、曝気により槽内の ORP を-100~-250mV に制御するようにし、第 2 反応槽では曝気を行い槽内を好氣的条件下に保持するとともに pH コントローラーを設置し、槽内の pH が 8.0~8.7 の範囲内となるように制御した。

乾燥工程廃水はまず沈殿池において SS を低減させた後に第 1 反応槽内の流動用循環ラインから流入させた。第 1 反応槽を経た後に上部から流出させ、第 2 反応槽の中部に流入させた。第 2 反応槽処理水も同様に反応槽上部から流出させるとともにその一部を循環率が流入水流量に対して約 300%となるように第 1 反応槽に循環させ、嫌気好気循環プロセスによる処理を行った。反応槽内では担体が良好に膨潤、流動させるように線速度にして、 $50\text{--}70\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ の循環流量をとることとした。この結果、図 4-2 の δ 応答解析に示されるように、反応槽内はほぼ完全混合状態とみなしうる状態となった。また、各反応槽に設置

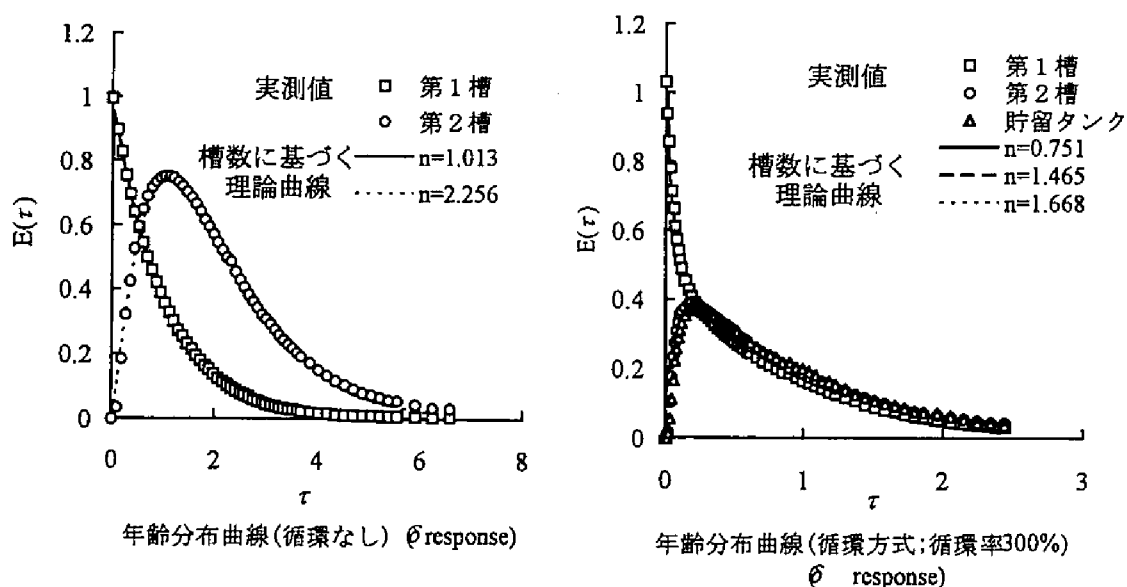


図 4-2 トレーサ実験の結果(δ 応答解析)

した曝気装置の特性についての結果を、図 4-3 に示す。乾燥工程廃水の平均水質について有機炭素を $300 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ とし、アンモニア性窒素濃度を $200 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ とすると、上述の運転条件では、後段の好気槽で溶存酸素濃度 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上とするには、反応装置の水理学的滞留時間を 10 時間(各反応槽当たり 5 時間)のケースで K_{La} が $29.4 \text{ [h}^{-1}\text{]}$ 必要となる。(好気槽でアンモニア性窒素が硝酸性窒素まで酸化され、これが循環率 300%で無酸素槽に返送され、無酸素槽では脱窒が完全に生じ、このとき有機物は収率 $0.3[\text{mg 同化 C} \cdot \text{mg 摂取 C}^{-1}]$ で同化されるとすると、好気槽に流入する DOC は $32.2 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ となる。好気槽では有機物は収率 $0.5[\text{mg 同化 C} \cdot \text{mg 摂取 C}^{-1}]$ で同化されるとすると、結局好気槽においてアンモニア性窒素 $200 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 、DOC $16.1 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸化分の酸素供給が必要となる。 30°C において飽和溶存酸素濃度は $7.53 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ とすると、必要な K_{La} は $(200 \times 4.57 + 16.1 \times 32/12)/(7.53 - 1)/5 = 29.3 \text{ [h}^{-1}\text{]}$ である。)

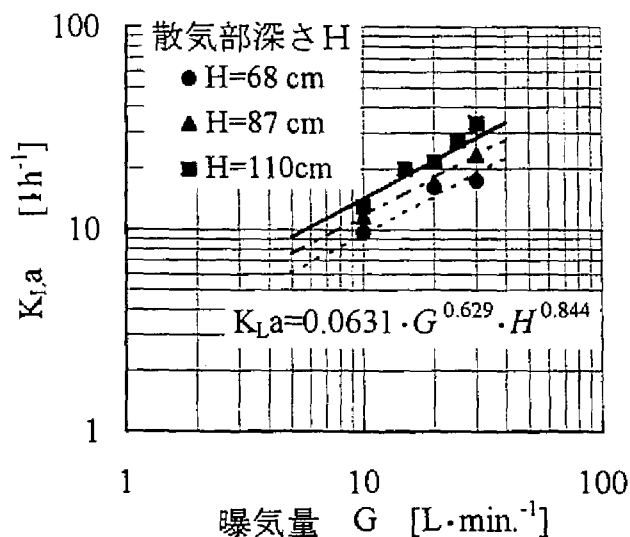


図 4-3 K_{La} の測定結果

表 4-1 連続通水処理実験 実験条件

Run No.	経過 日数 (d)	HRT (h) (No.1 +No.2)	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷率 $\text{mgN} \cdot$ $(\text{gZ} \cdot \text{d})^{-1}$	DOC 負荷率 $\text{mgC} \cdot$ $(\text{gGAC} \cdot \text{d})^{-1}$	嫌気好気 循環率 % (流入水 へース)	第 1 槽、および 第 2 槽操作雰囲気	備考
A 系列							担体投入率 4.5% 活性炭 11% ゼオライト
Run A-1	0	15~40			なし	好気+好気	スタートアップ
Run A-2	40	30+30	0.17~0.82	0.80~4.75	270~360	無酸素+好気	
Run A-3	54	20+20	0.33~1.68	2.40~7.29	280~320	無酸素+好気	
Run A-4	81	20+20	0.50~2.53	0.99~8.34	300~330	無酸素+好気	無酸素槽での C/N 負荷率比の低いケース
Run A-5	110	12+12	1.76~4.03	4.62~21.42	290~320	無酸素+好気	
Run A-6	139	8+8	1.4~4.5	1.22~18.2	290~330	無酸素+好気	
Run A-7	179	11+11	0.79~7.35	9.17~39.4	290~330	無酸素+好気	ORP -400~-500 mV
Run A-8	212	20+20	0.67~2.15	5.68~9.17	290~330	無酸素+好気	
Run A-9	218	12+12	1.39~2.52	13.5~29.3	290~330	無酸素+好気	ORP -400~-500 mV
Run A-10	242	5.5+5.5	2.57~3.44	26.8~33.4	290~330	無酸素+好気	
B 系列							担体投入率 5.2% 活性炭 4.7% ゼオライト
Run B-1	0	35+40	0.10~1.79	2.60~10.4	なし	無酸素+好気	
Run B-2	33	20+20	0.10~2.50	03~12.3	270~360	無酸素+好気	
Run B-3	114	11+11	0.60~1.93	8.8~16.7	280~320	無酸素+好気	
Run B-4	154	8+8	0.40~4.60	3.2~19.8	280~320	無酸素+好気	無酸素槽での C/N 負荷率比の低いケース

実験は、安定した酸素供給を行うには、水理学的滞留時間を 10 時間まで短縮しうるものと考え、この滞留時間内で実験を行うこととした。

運転は両反応槽を、汚泥系返流水活性汚泥処理水の砂ろ過処理水で満たし、かつ汚泥系返流水を処理している活性汚泥を各々の反応槽に約 60g 投入して開始した。表 4-1 に運転条件を記す。A 系列においては、運転開始初期(Run A-1)には、各反応槽内での担体への微生物付着を促進させるために、第 1 槽も好気的条件下に保ち、かつ第 2 槽から第 1 槽への循環を行わずに運転した。運転開始 40 日後に第 1 槽を無酸素条件運転に変更し、かつ第 2 槽から第 1 槽への循環を開始した。以降 Run A-2、3、5 および 6 においては、各反応槽への流入水流量を順次上昇させ、負荷率の上昇に伴う処理特性の変化を処理効率面から検討した。また Run A-4 では、嫌気槽への、溶解性有機物と酸化態窒素の負荷率比が大きく異なる条件であり、それが処理に及ぼす影響について検討することとした。また Run A-7、8 および 9 では DOC の負荷率の上昇と、その結果生ずる低 ORP の影響について考察することにした。また B 系列においては、第 3 章での実験期間後、上述の条件に変更し、好気槽からの硝化液循環を行った。各実験条件は HRT の設定条件別に 4 ケース設定した(Run B-1 から B-4)。これらの連続通水実験中、流入乾燥工程廃水部、第 1 槽流出部、第 2 槽流出部において、1 週間に 2-3 回の頻度で採水し、酸化態窒素、(亜硝酸性窒素、硝酸性窒素)、アンモニア性窒素、全窒素、溶解性窒素、SS、pH、アルカリ度を分析した。

また濃度負荷変動に対する応答についても検討を加えた。嫌気槽流入ラインに流入させている乾燥工程廃水に表 4-2 に示される組成の人工廃水を加えて、流入水中の有機物ならびにアンモニア性窒素濃度を上昇させ、濃度負荷変動が生じた場合での応答について考察を試みた。すなわち流入水アンモニア性窒素濃度が約 $150\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ および溶解性有機炭素濃度が約 $250\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ の乾燥工程廃水を各槽での水理学的滞留時間が約 8 時間で定常運転処理の行っている条件時に、乾燥工程廃水流入ラインに、人工廃水をアンモニア性窒素濃度および DOC 濃度が各々約 $400\sim 500\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ および $500\sim 600\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ になるように添加し、また各反応槽の水理学的滞留時間は 8 時間となるよう流入水量を設定した。実験は、流入水ベースでの水理学的滞留時間の 2.5 倍以上となるように約 30 時間継続させて加えて行った。採水は、嫌気槽への流入部、好気槽への流入部および各反応槽内部の混合液を採取した。また採水間隔は、水理学的応答を考慮して、水理学的滞留時間の 1 倍にあたる実験開始後 16 時間までは採水間隔を 2 時間とし、それ以降は、4 時間間隔とした。分析項目は、酸化態窒素、(亜硝酸性窒素、硝酸性窒素)、アンモニア性窒素、全窒素、溶解性窒素、SS、VSS、pH、アルカリ度とした。以上、連続通水処理実験において上記項目の分析は、下水試験方法³および STANDARD METHODS⁴に準拠して行った。

表 4-2 人工廃水

水質項目	濃度
NH_4Cl	$26800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
CH_3COONa	$27300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
NaHCO_3	$43600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

表 4-3 無機基質

水質項目	投入量
NH_4Cl	191 mg
KNO_3	0 mg
CH_3COONa	0 mg
NaHCO_3	865 mg
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100 mg
KH_2PO_4	15 mg

表 4-4 有機基質

水質項目	投入量
NH_4Cl	38 mg
KNO_3	361 mg
CH_3COONa	342 mg
NaHCO_3	10 mg
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100 mg
KH_2PO_4	15 mg

4-2-3 連続通水処理実験

での有機物除去活性、硝化活性および脱窒活性の測定

廃水処理を行なう上で、反応器のどの部位において、どの程度処理がなされているかを把握する必要がある。そこで反応器内での有

機物除去および窒素除去について、各反応槽での担体部および混合液部における硝化活性、脱窒活性および有機物除去活性について調査した。各反応槽の担体および混合液を100ml採取し、500ml ビーカに入れた後に、水道水、乾燥工程廃水あるいは各処理過程での処理水で500mLにメスアップし、そして表4-3あるいは表4-4に示される基

質を投入した。ここで表4-3に示される基質は硝化活性の測定用であり、また表4-4に示される基質は脱窒活性および有機物除去活性の測定用である。これらの基質では、アンモニア性窒素は塩化アンモニウム、硝酸性窒素は硝酸カリウム、DOCは酢酸ナトリウムで調整し、リン、マグネシウム等の無機栄養塩も加えた。また硝化活性測定用基質では、炭酸水素ナトリウムをアルカリ度として、硝化の進行に伴う枯渇がないように十分な量を添加した。

次にビーカを、パイロットプラントでの運転条件と同じ30℃に調節した水浴中に入れた後に、ジャーテスターにて模擬的に流動状態を再現できるようにし、実験を開始した。これらの活性は連続通水実験の各Runにつき行ったが、各々表4-5に示される条件を設定して行った。好氣的条件は曝気をすることにより併用した。アンモニア性窒素および酸化態窒素(亜硝酸性窒素、硝酸性窒素)の経時変化から、有機物除去、硝化および脱窒の各過程の活性を測定した。実験装置の概略図を図4-4に示す。

4-2-4 付着生物量の把握

担体に付着した微生物の量およびその活性を把握することは、付着微生物反応器の性能を把握する上で重要となる。そこで、活性炭およびゼオライトに付着した微生物量を測定するとともに、付着微生物量と活性との関係について検討することにした。

反応槽内の浮遊性微生物については、MLSS および MLVSS が生物量指標としてよく用いられる。しかしながら、付着微生物については担体と微生物の分離が困難であることから、それに代わる指標が求められ、津野ら⁵⁾は活性炭付着微生物、また宗宮ら⁶⁾はポリウ

表4-5 活性実験測定条件

ケース	微生物	雰囲気	基質
A	嫌気槽 活性炭付着	無酸素条件	有機基質
B	嫌気槽 浮遊	無酸素条件	有機基質
C	好気槽 ゼオライト付着	好気条件	有機基質
D	好気槽 浮遊	好気条件	有機基質
E	好気槽 ゼオライト付着	好気条件	無機基質
F	好気槽 浮遊	好気条件	無機基質

実験ケース A,B 脱窒活性
C,D 好氣的有機物除去活性
E,F 硝化活性

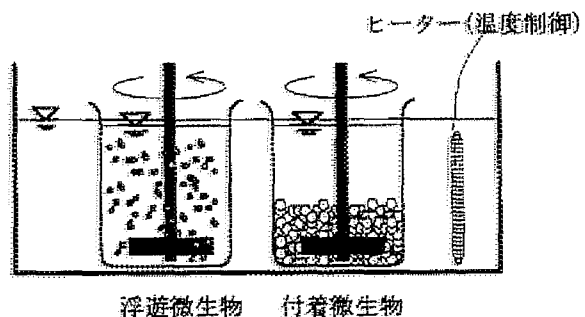


図4-4 微生物活性把握実験装置

レタンフォーム付着微生物の定量法として DNA を採用している。しかしながら、DNA 抽出操作には過塩素酸処理過程があり⁷⁾、ゼオライトは強酸条件下において構造が破壊する可能性があること⁸⁾、またこの際に金属が溶出することから、抽出液の発色に影響する可能性がある。今回は付着微生物量の指標として DNA、およびタンパク質を取り上げることとした。

はじめに、これらの測定により微生物量の定量が可能かどうか、また測定を行うための前処理条件について検討することにした。各々の測定において、検討した分析法およびその特徴を表 4-6 に示す。

また、細見等⁹⁾は懸濁物質を含む試料中の窒素分析において、3 分間超音波破碎したケースでは、超音波破碎処理を行わなかったケースに対して回収率が上昇すること、また変動係数も小さくなることを報告し、懸濁物質を含む場合においては超音波破碎処理をする方が望ましいと報告している。また同時に懸濁物質が吸光度に及ぼす影響を取り除くために、ろ過を行うことが望ましいとしている。また金等¹⁰⁾も、生物活性炭付着微生物の剥離手法として、40W で 3 分間の超音波破碎処理を採用している。本研究においても、前処理として、超音波破碎処理の効果についても検討を加えることにした。表 4-7 に超音波破碎条件について示す。

表 4-6 DNA、タンパク質の分析方法

項目	分析法	備考
DNA	前処理:Schmidt-Thannhauser-Schneider 法、金子により提案された変法に準拠 ^{7), 11)} 定量:Burton の変法	遊離およびリンと結合した DNA 中のデオキシリボースが呈色する。
DNA	前処理:同上 定量:T-P の測定	DNA 中のヌクレオチド 分子量 A:デオキシアデニル酸 C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₆ P 331.23 T:チミジル酸 C ₁₀ H ₁₅ N ₂ O ₈ P 322.21 G:デオキシグアニル酸 C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₇ P 347.22 C:デオキシシチジル酸 C ₉ H ₁₄ N ₃ O ₇ P 307.20 A:G=1.1 とするとリンは DNA 質量比で 9.78%となる。
タンパク質	Lowry-Folin 法 ^{12), 13)}	タンパク質中のチロシン、トリプトファン、システインにより、リンモリブデン酸およびリンタンクステン酸の錯化合物を還元させた際にリンモリブデン(リンタンクステン)に基づく青色が生ずる。この反応にビュレット反応を加え、感度を高めて定量。 特徴 ビュレット法に比べて約 10 倍感度がよい。 糖類、重金属、SH 化合物等の影響を受ける。 システイン等の含有量の低いタンパク質は呈色度が低い。
	マイクロビュレット法 ^{12), 13)}	タンパク質が強アルカリ性下銅イオンと錯塩を形成した際に示す紫外吸収を利用した方法 特徴: ビュレット法に比べて約 10 倍感度がよい。 核酸共存下でも定量可能 妨害物質がほとんど存在しない。

第3節 結果および考察

4-3-1 連続通水処理実験での処理特性と操作因子

図 4-5～図 4-8にケース A での運転開始からの各反応槽あたりの HRT、ならびに流入乾燥工程廃水および各反応槽内の pH、DO およ

表 4-7 超音波破碎条件

装置	TOMY 超音波発生装置 MODEL UR-200P(トミー精工)
強度	20kHz,90W
時間	0-2 分
温度	0-4℃(食塩入り氷水浴)

び ORP の経時変化を示す。1 槽当たりの HRT は 40 時間から順次小さくされ、8 時間さらには 5.5 時間とされた。反応槽内の pH は無酸素-好気処理法に変更後(RunA-2 以降)は、pH 制御もあり、8 前後に保持されていた。好気槽の DO は、 $0.5 \sim 6 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の間で大きく変動している。また無酸素槽での ORP は、ORP 制御を行っていたこともあり、Run A-7 および A-9 以外では、 $-150 \sim -250 \text{mV}$ の範囲にあった。図 4-9～図 4-12にケース A での流入水および処理水中の溶解性有機炭素、アンモニア性窒素、酸化態窒素、ならびに全窒素の濃度の経時変化を示す。実験期間中における乾燥工程廃水の水質は、全窒素で $40 \sim 390 \text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ の範囲であり平均して $180 \text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。またそのほとんどがアンモニア性窒素であった。有機物は $20 \sim 800 \text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ の範囲であり、平均して $300 \text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。これらは沈殿池において SS の除去を行っているために 90%以上が溶解性のものであった。またアルカリ度は、 $120 \sim 1200 \text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ 、平均し $520 \text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ あり、平均水質としてみた場合、乾燥工程廃水中のアンモニア性窒素を生物学的硝化脱窒法により除去するには、化学量論的考察から有機物については必要量と同程度、アルカリ度で必要量の 70～90%存在していることになる。

実験は設定滞留時間別として初期の Run A-2,3,5,6 および Run A-10 の 5 ケース、ならびにこれらの中でおよび DOC 負荷率の条件において 3 ケース行ったが、Run A-2,3,5,6 の条件下においては、いずれのケースとも DOC は良好に除去され、また有機物濃度が DOC として $200 \text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 前後存在することから脱窒反応が良好に生じていること、また活性炭の硝化阻害物質吸着効果により第 2 反応槽での硝化が良好に行われていることが示されている。これらの期間の酸化態窒素の内訳は実験初期からほとんど硝酸性窒素であり、硝化阻害物質存在下や高濃度アンモニア性窒素存在下で観察される亜硝酸性窒素の蓄積は認められなかった。Run A-4 の期間中では、酸化態窒素が残存するようになったが、これはこの期間においてはしばしば廃水中の有機物濃度が低い廃水が流入しており、脱窒のために必要な有機物が不足したためであると考えられる。ケース B における結果について同様に図 4-13～図 4-18に示す。これらもケース A の場合と同様に、RunB-1,2 においては水理的滞留時間が長く、反応槽あたりの有機物ならびにアンモニア性窒素の負荷が小さいことなどから、DOC の除去、硝化および脱窒はほぼ 100%近い効率が得られ、結合型反応器のシステムとしても、窒素除去率が硝化液循環プロセスとしての理論値に近い除去率が得られることが示されている。しかしながら、アンモニア性窒素、DOC 負荷率の高い RunB-3,4 においては、除去率の低下するケースが観察された。またケース A の場合と同様に C/N 負荷率比の小さいケースでは、酸化態窒素除去率が低下することが示されている。

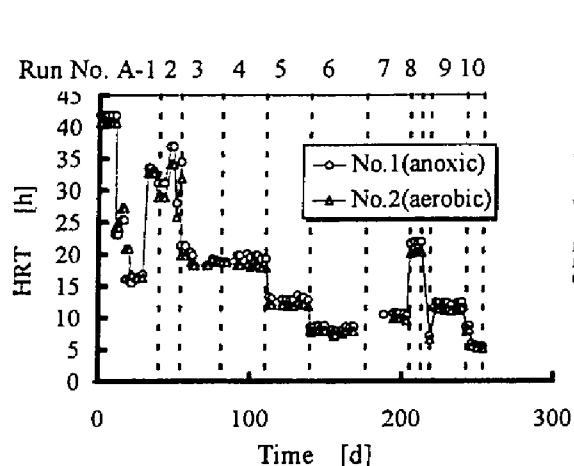


図4-5 水理学的滞留時間の経時変化(ケースA)

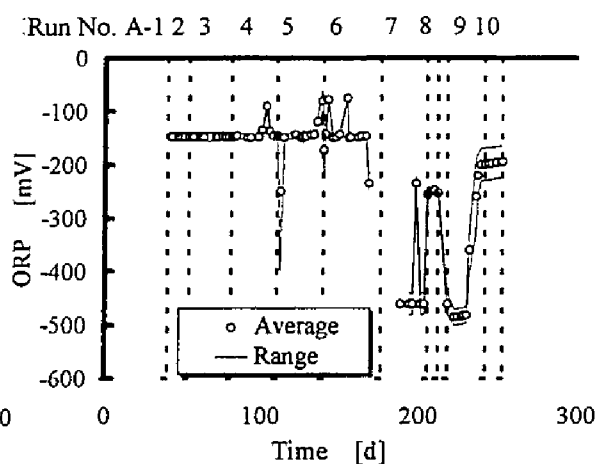


図4-8 ORPの経時変化(ケースA)

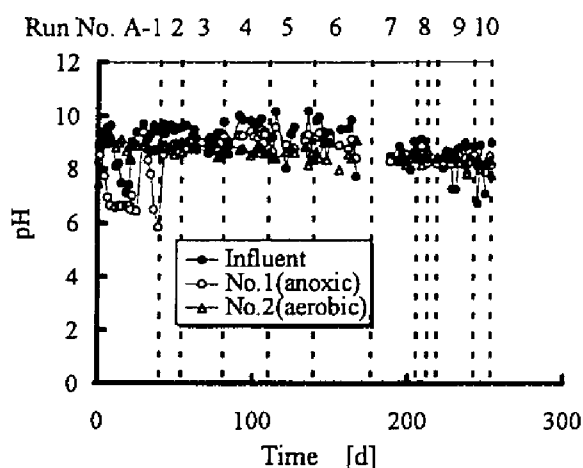


図4-6 pHの経時変化(ケースA)

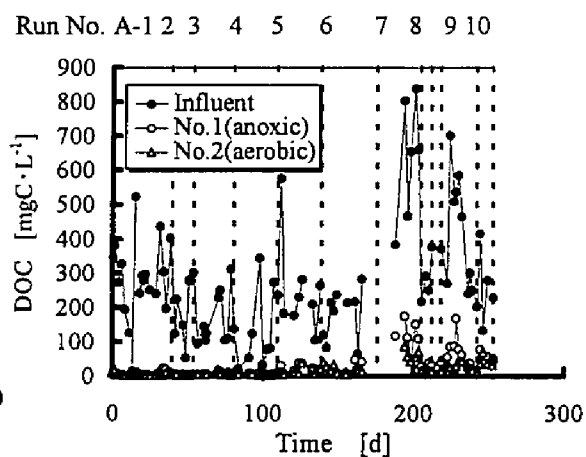


図4-9 DOCの経時変化(ケースA)

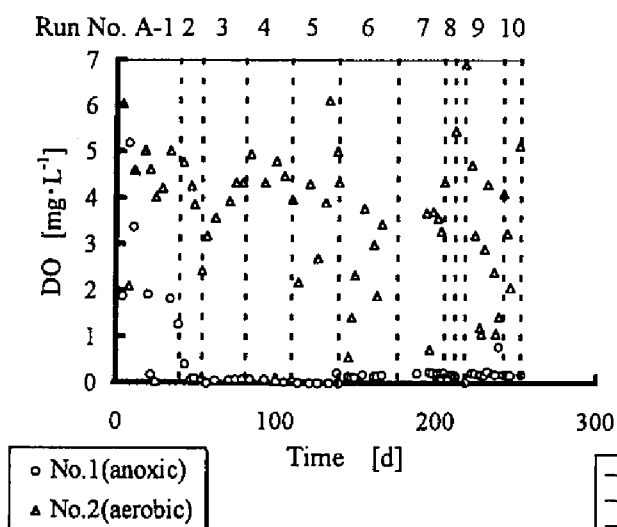


図4-7 DOの経時変化(ケースA)

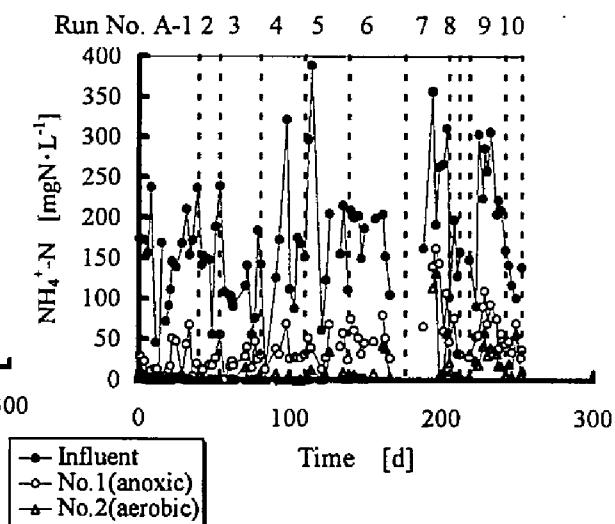


図4-10 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の経時変化(ケースA)

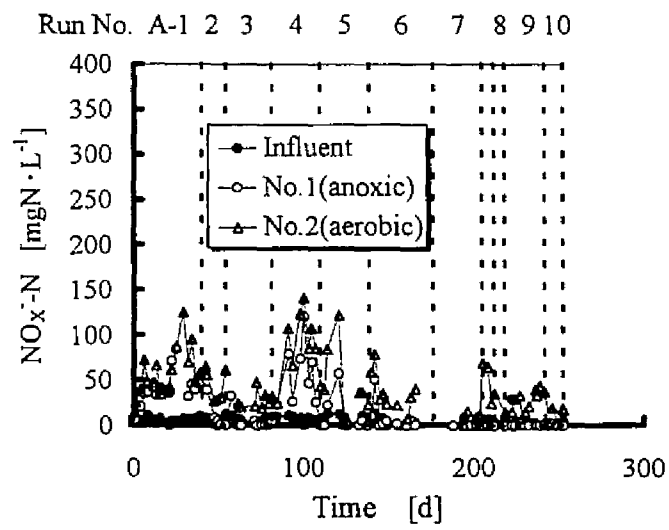
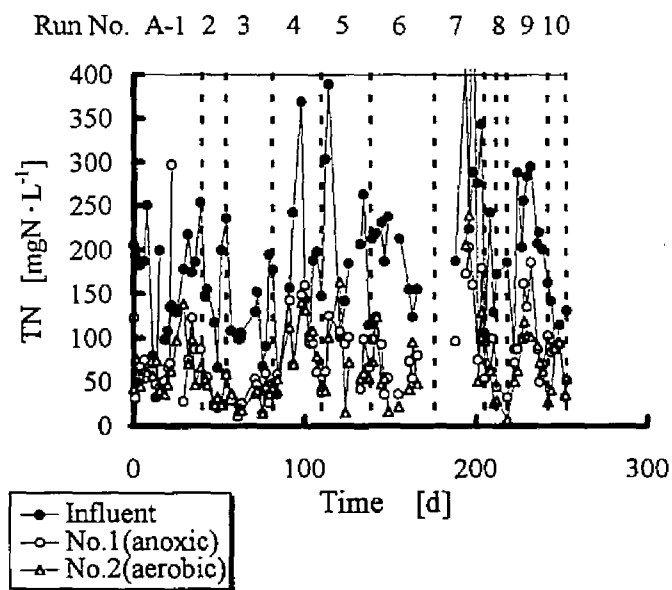


図4-11 No_x-Nの経時変化(ケースA)



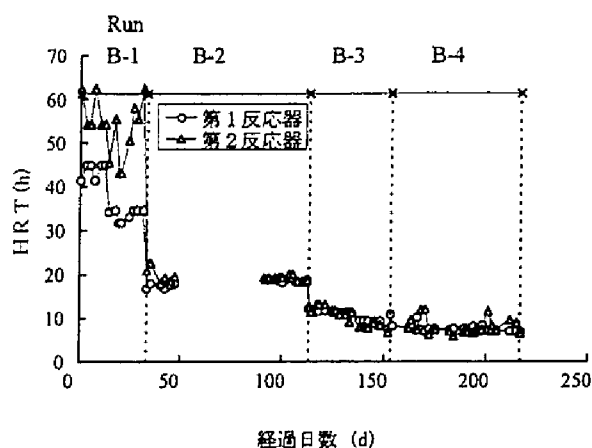


図4-13 水理的滞留時間の経時変化
(ケースB)

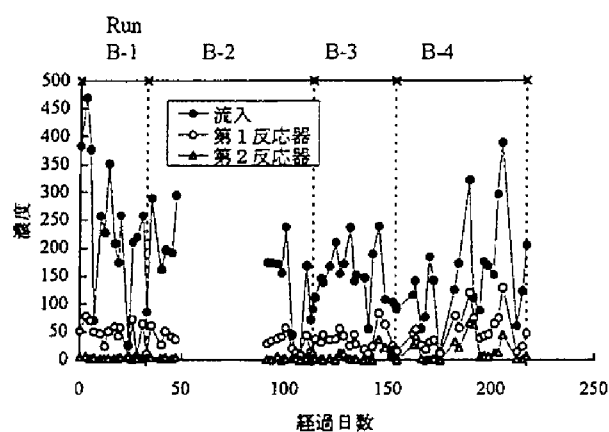


図4-16 アンモニア性窒素の経時変化
(ケースB)

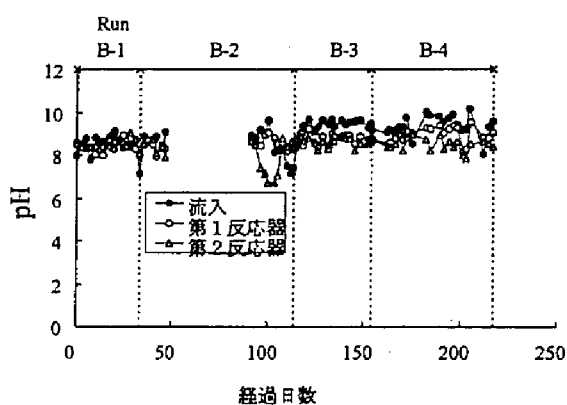


図4-14 pHの経時変化 (ケースB)

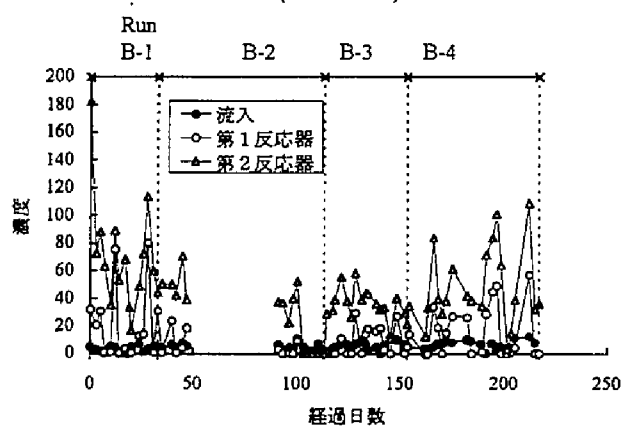


図4-17 酸化態窒素の経時変化 (ケースB)

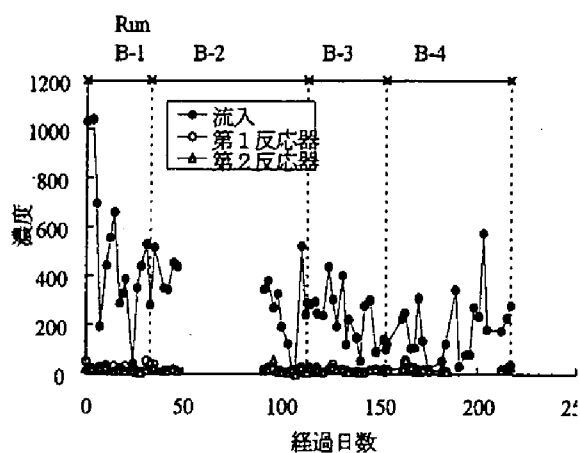


図4-15 DOCの経時変化 (ケースB)

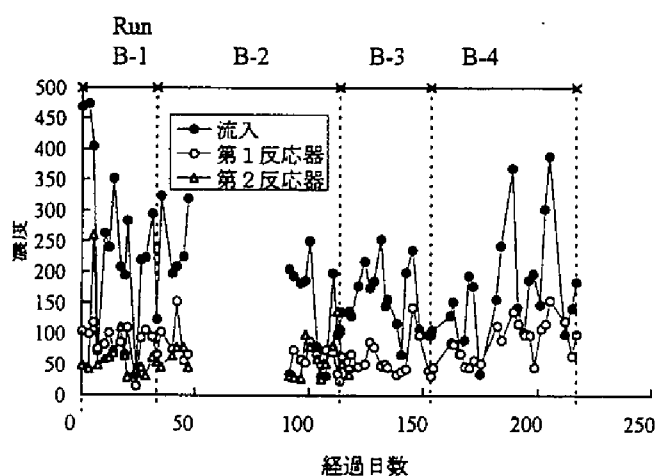


図4-18 TNの経時変化 (ケースB)

図 4-19～図 4-24 に Run A-6 における有機物除去、硝化ならびに脱窒活性の測定結果の例を示す。また、これらの結果を、反応槽あたりの速度、すなわち活性として表したものを図 4-25～図 4-27 に示す。第 1 槽における脱窒活性、第 2 槽における硝化活性ならびに有機物除去活性の測定から、有機物除去は、主に第 1 槽の活性炭充填部において脱窒に伴いなされ、好気部においては、その 1/3 程度の速度であることが示されている。また好気部においては、担体部よりも浮遊微生物による活性の方が大きい値となることが示されている。また、硝化に関しても付着微生物での速度が、浮遊微生物の 5 倍以上の速度を示す結果が得られ、また硝化は、浮遊微生物に関してはほとんど亜硝酸型の硝化になるものの、付着微生物に関しては、硝酸型の硝化となることが示されている。脱窒活性測定実験での脱窒に伴う有機物除去量の関係を図 4-28 に示す。1mg の酸化態窒素減少量に対する DOC 減少量は 2.1mgC であった。McCarty らは脱窒に反応での収率を $0.3\text{mg 同化 C} \cdot \text{mg 摂取 C}^{-1}$ とし、有機物としてメタノールを用いた反応式を提示しているが、その場合では 1mg の酸化態窒素減少量に対する DOC 減少量は 0.93mgC となる¹⁾。本研究では、この値よりも大きな値となったが、これは、有機物として酢酸を用いたことと、酢酸での収率が、高い結果生じたものと考えられる。またケース B の結果例について図 4-29～図 4-31 に示す。これは Run B-3 の期間内での結果であるが、ケース A の結果と同様に有機物除去は、第 1 反応槽において付着性微生物により、脱窒に伴いなされることが示されている。とくに、硝化はほとんどが付着微生物の寄与によることが示され、硝酸化まで生じるのは付着微生物でのケースであることが示されている。

また好気槽へのアンモニア性窒素負荷率とそのときの活性実験から算出した反応槽(好気槽)あたりの付着、浮遊各微生物の硝化速度、ならびに無酸素槽への DOC 負荷率とそのときの活性実験から算出した反応槽(無酸素槽)あたりの付着、浮遊各微生物の脱窒速度の関係について各々図 4-32 および図 4-33 に示す。好気槽での硝化は、負荷の低いケースにおいては、主に担体部で反応がなされ、負荷が大きくなるにつれて、浮遊性微生物からの寄与が大きくなることが示されている。反応槽あたりの硝化速度は、付着微生物においては $3000 \sim 3500 [\text{mgN} \cdot \text{h}^{-1}]$ まで上昇しうることが示されているが、これは単位ゼイライトあたりの硝化速度に換算すると、 $3.6 \sim 4.2 [\text{mgN} \cdot (\text{gZ} \cdot \text{d})^{-1}]$ になる。この値は、後述するが、良好な硝化を得ることのできる単位担体量あたりのアンモニア性窒素負荷率の上限値とほぼ同等の値となっている。また、負荷率が高くなるにつれて、浮遊微生物による寄与が相対的に大きくなるが、本研究においては汚泥の返送を行わずに、処理実験を行ったことから、担体からの微生物剥離により、付着微生物が浮遊微生物として、反応に寄与した割合も大きいと考えられる。よって負荷が大きくなれば、浮遊微生物の寄与は大きくなるものの、担体の投入が重要な役割を担っているものと考えられる。無酸素槽における脱窒反応についても、DOC 負荷率と反応槽あたりの脱窒速度との間に同様な傾向がある。脱窒は、主に他栄養性細菌によりなされることから、反応に関与する微生物の基質(水素供与体)の負荷と微生物活性との間に、硝化の時と同様な傾向がみられるといえ、付着微生物反応器では、負荷の小さいケースにおいては担体表面に付着増殖し、負荷の増大にともない、浮遊微生物の寄与が増えてくることが示されている。

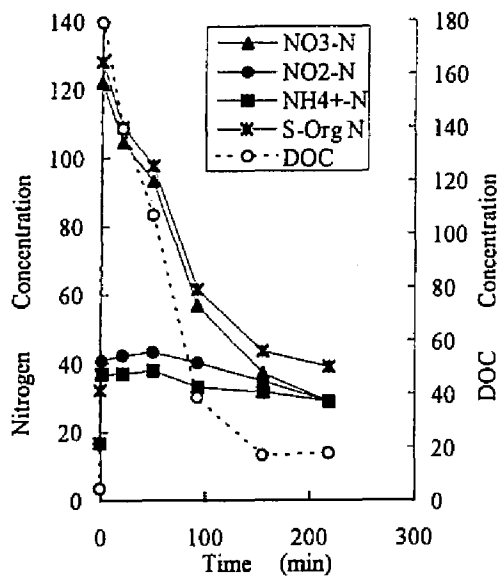


図4-19 第1槽(無酸素槽)、付着微生物
(ケースA)

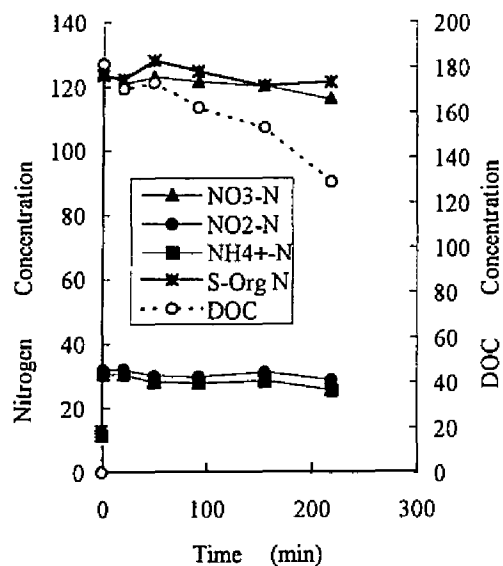


図4-20 第1槽(無酸素槽)、浮遊微生物
(ケースB)

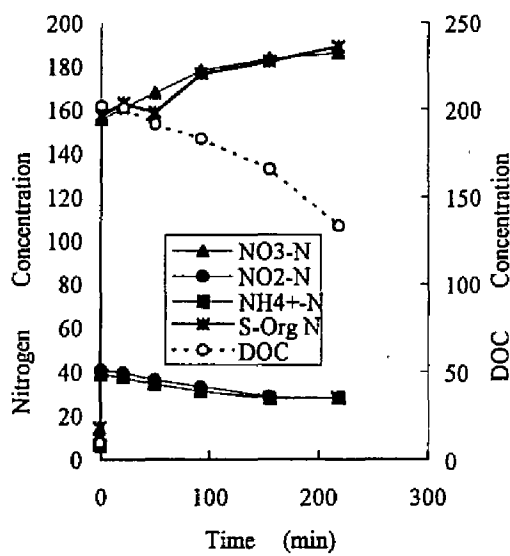


図4-21 第2槽(好気槽)、付着微生物
(ケースA)

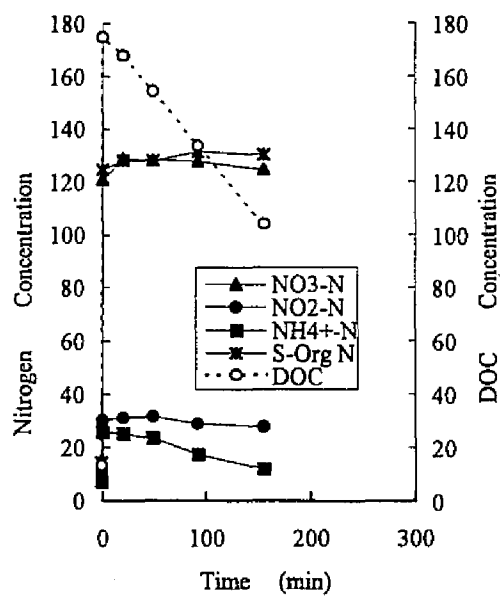


図4-22 第2槽(好気槽)、浮遊微生物
(ケースA)

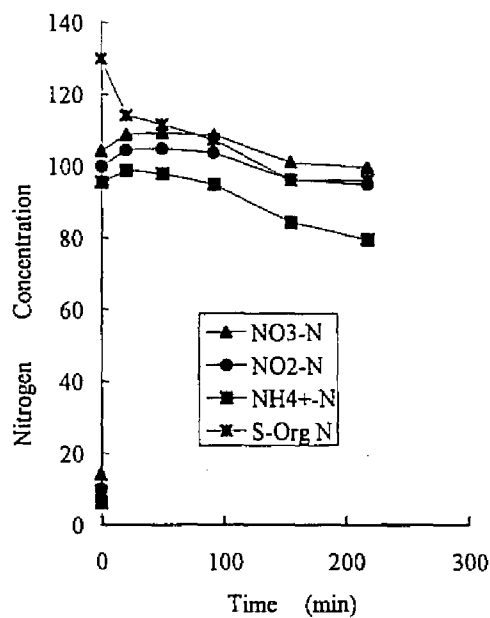
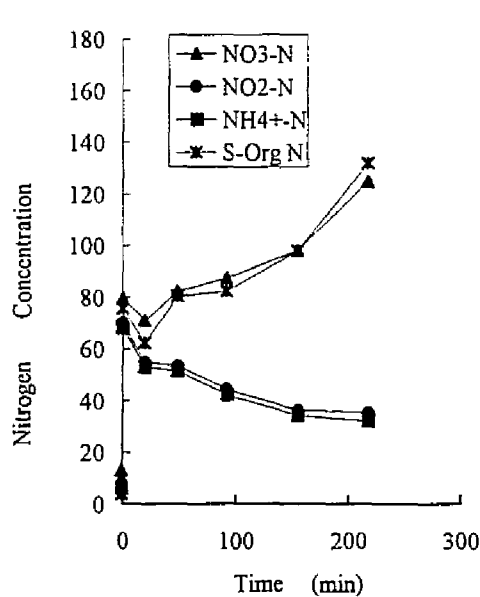


図4-23 第2槽(好気槽)、付着微生物(ケースA) 図4-24 第2槽(好気槽)、浮遊微生物(ケースA)

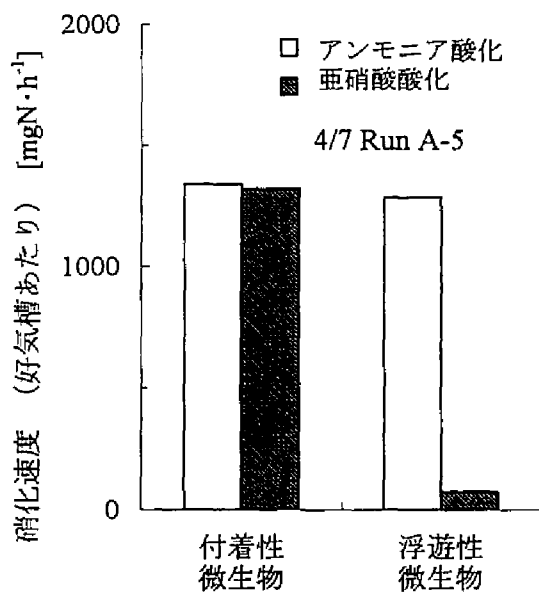


図 4-25 硝化活性(ケース A)

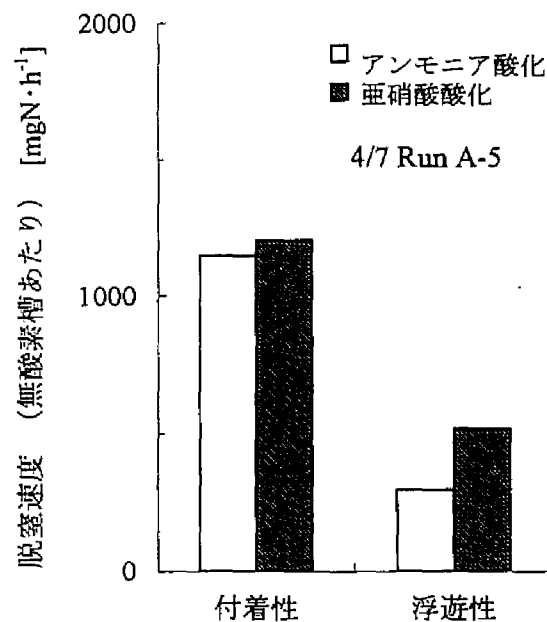


図 4-26 脱窒活性(ケース A)

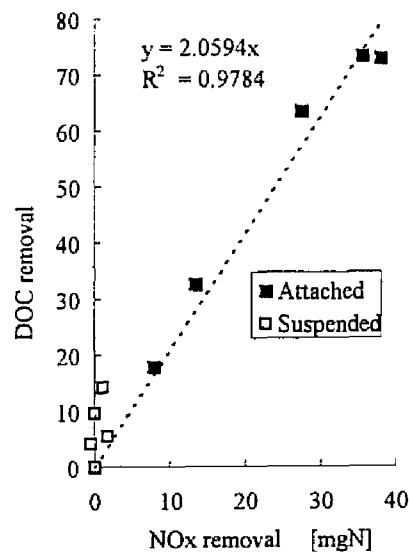
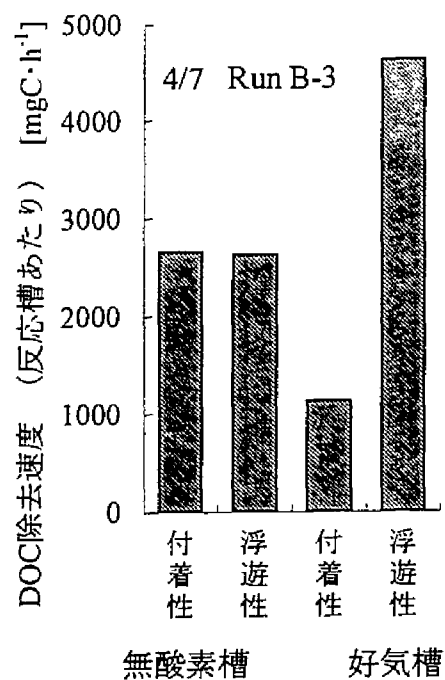


図 4-27 DOC 除去活性(ケース A)

図 4-28 脱窒に伴う有機物除去

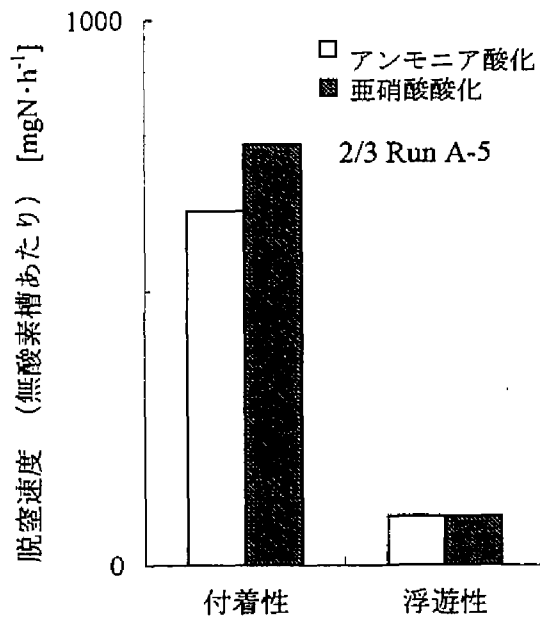
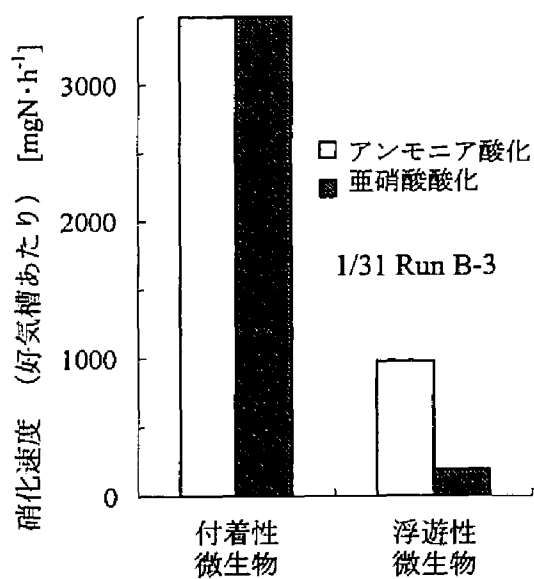


図 4-29 硝化活性(ケース B)

図 4-30 脱窒活性(ケース B)

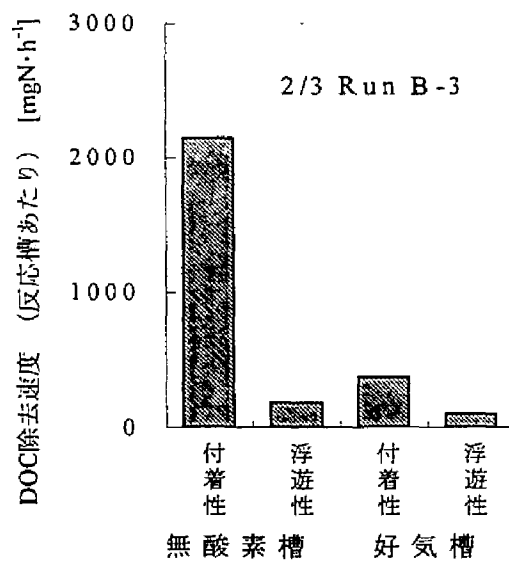


図 4-31 DOC 除去活性(ケース B)

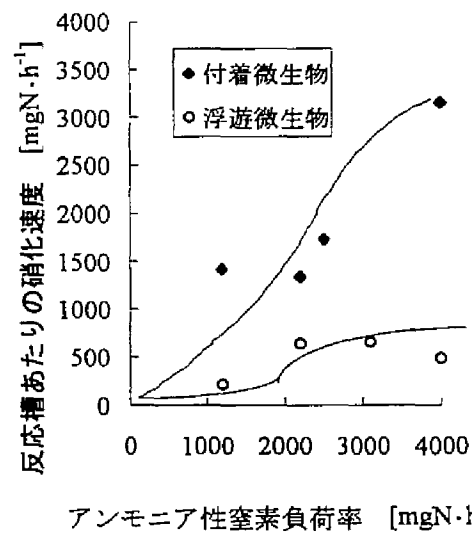


図 4-32 負荷率と活性実験結果(硝化)

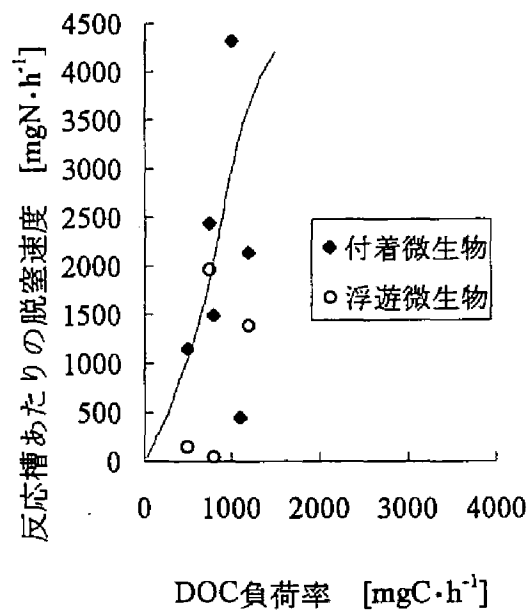


図 4-33 負荷率と活性実験結果(脱窒)

以上の結果より、この反応器での処理に大きく関与する微生物は付着微生物であると考え、以降では、微生物付着担体当たりで解析を試みることにする。図 4-34 にケース A の無酸素槽での脱窒率(除去酸化態窒素量/流入酸化態窒素量)、および好気槽での硝化率[酸化態窒素量/(流入アンモニア性窒素量)]の経時変化を示す。Run A-4 以外においては良好で 80%以上であることが示されている。また硝化率は、RunA-1～A-6 の条件内では、安定して 8 割以上となりうることを示されている。図 4-35 には SN 除去率の経時変化を示すが、硝化および脱窒が良好に行われている時期には、DN 除去率は 63～85%であり、硝化液循環率より算出される理論値に相当する。図 4-36 に第 2 反応槽におけるゼオライト単位重量あたりのアンモニア性窒素負荷率とゼオライト単位重量あたりの硝化速度の関係を、また図 4-37 に第 1 反応槽における活性炭単位重量あたりの酸化態窒素負荷率ならびに単位活性炭重量あたりの酸化態窒素除去速度の関係を示した。さらに図 4-38 に第 1 反応槽への酸化態窒素負荷率に対する溶解性有機炭素負荷率の比(mgC/mgN:C/N 比)と、酸化態窒素除去率との関係を示した。図 4-36 から第 1 槽の ORP が-100 から-300mV の範囲で制御されている条件下においては、アンモニア性窒素負荷率が $4\text{mgN}\cdot(\text{gZ}\cdot\text{d})^{-1}$ まではほぼ完全に硝化をなしうることを示されている。また図 4-37 および図 4-38 から、酸化態窒素負荷率が $7\text{mgN}\cdot(\text{gGAC}\cdot\text{d})^{-1}$ の範囲までは、酸化態窒素負荷率に対する有機物の比が 2 以上のケースにおいて 90%以上の酸化態窒素除去率が得られることが示されている。良好な脱窒を得るために負荷率比が 2 以上必要であることは、前述の活性実験からの結果からとも一致する。

同様にケース B の結果を図 4-39、図 4-40 に示す。ケース A の場合と同様に、負荷率と除去率の関係からアンモニア性窒素負荷率が $3\text{mgN}\cdot(\text{gZ}\cdot\text{d})^{-1}$ までは良好な除去がなされていると考えられる。同様に、酸化態窒素負荷率と除去速度との関係から、酸化態窒素負荷率が $7\text{mgN}\cdot(\text{gGAC}\cdot\text{d})^{-1}$ の範囲までは、酸化態窒素負荷率に対する有機物の比(C/N 比)が 2 以上のケースにおいて 90%以上の窒素除去が得られることが示され、担体投入率の異なるケースにおいても同様の結果が得られ、反応器の設計因子として、担体あたりの除去速度を考慮する事が有用であると考えられる。以上より硝化では $3\sim 4\text{mgN}\cdot(\text{gZ}\cdot\text{d})^{-1}$ のアンモニア性窒素負荷率まで良好な硝化处理がなされることが示された。また $7\text{mgN}\cdot(\text{gGAC}\cdot\text{d})^{-1}$ の酸化態窒素の負荷率まで良好な脱窒処理を行いうることも示された。

またケース A での Run A-7 および Run A-9 においては、第 1 槽の ORP が-400mV 以下に低下し、第 2 槽での ORP や溶存酸素濃度の低下で、硝化率が悪化した(図 4-34 参照)。これらのケースでは DOC 負荷率が高く、第 1 槽において約 $100\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度、第 2 槽においても $60\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度の DOC の残存が見られ、またアンモニア性窒素の残存が見られた。特に第 2 槽での $50\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度の残存が観察され、アンモニア性窒素の負荷率が $2.5\text{mgN}\cdot(\text{gZ}\cdot\text{d})^{-1}$ 以下のケースにおいても、20～30%の低い除去率にとどまるケースが観察された。また低 ORP のケースである RUN 7 以降では硝化は亜硝酸化にとどまり、硝酸化までは進行しない結果となった。RUN 9 での硝化活性実験での酸化態窒素の経時変化と ORP の経時変化との関係について図 4-41 に示す。ORP が-100mV 程度にまで上昇するまで硝化が発現しないことが示されている。無酸素槽での ORP の低下は、後続の好気槽での硝化活性に影響を与えうることが示されており、硝化の活性維持の観点から、ORP の低下は好ましくないと考

えられる。また第3章で示されたように、硝化槽でのDOCの $40\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上での残存では、硝化阻害有機物の残存の影響も考えられる。

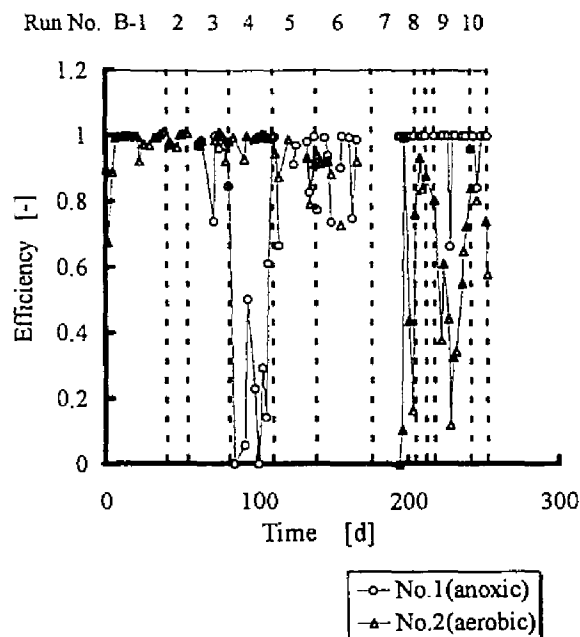


図 4-34 硝化率および脱窒率 (ケース A)

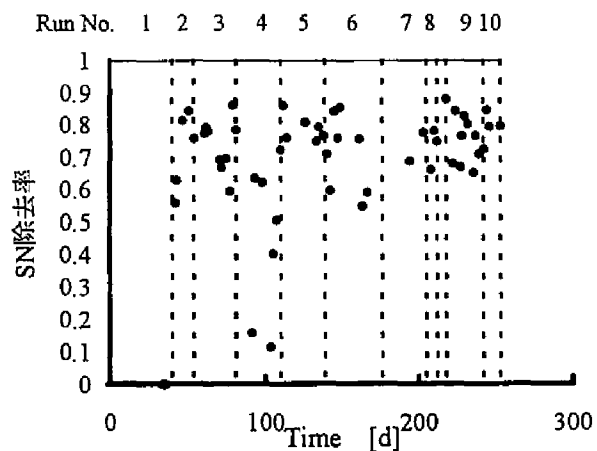


図4-35 SN除去率の経時変化 (ケースA)

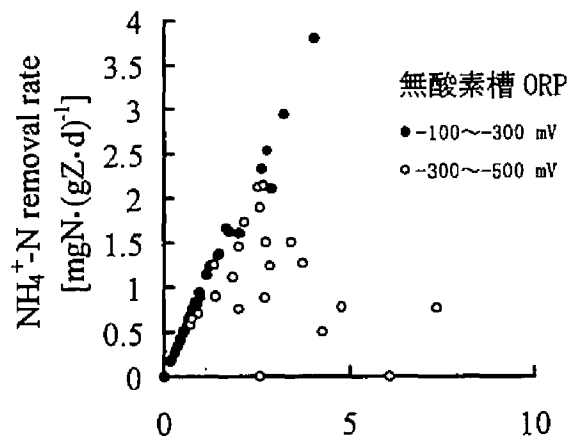


図4-36 アンモニア性窒素の負荷率と除去率との関係 (ケースA)、好気槽

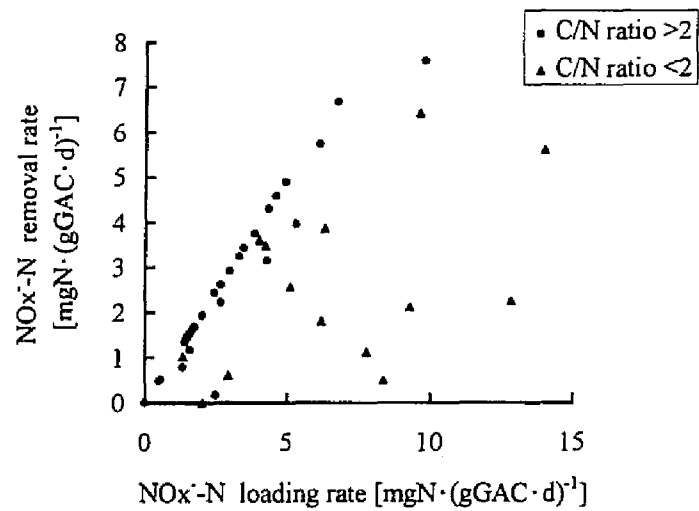


図4-37 酸化態窒素の負荷率と除去率との関係 (ケースA)無酸素槽

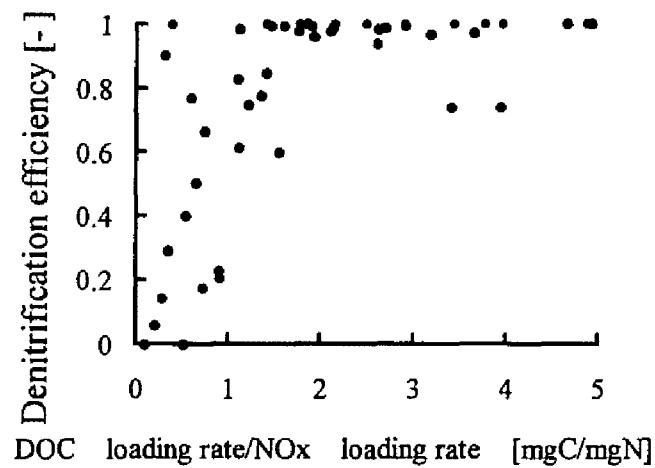


図4-38 C/N負荷率比と脱窒率との関係

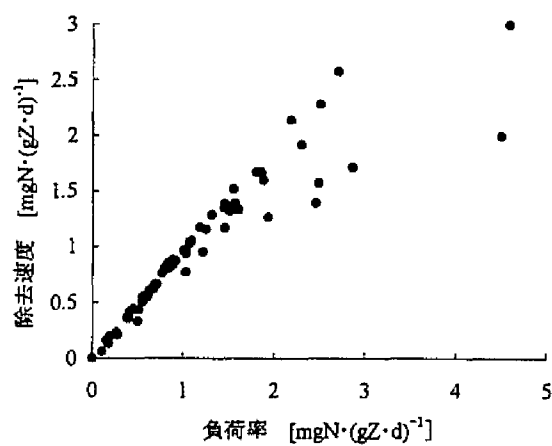


図4-39 アンモニア性窒素負荷率と除去速度との関係 (ケースB)、好気槽

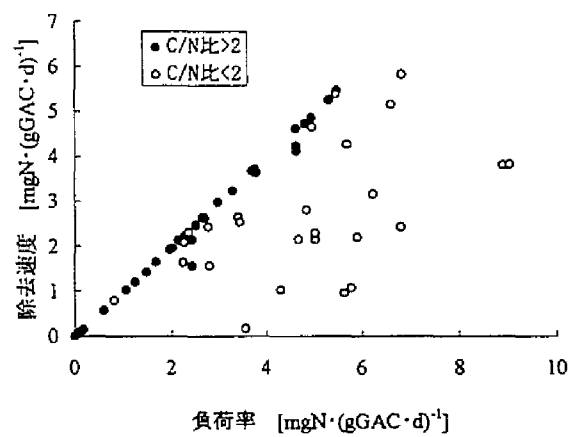


図4-40 アンモニア性窒素負荷率と除去速度との関係 (ケースB)、無酸素槽

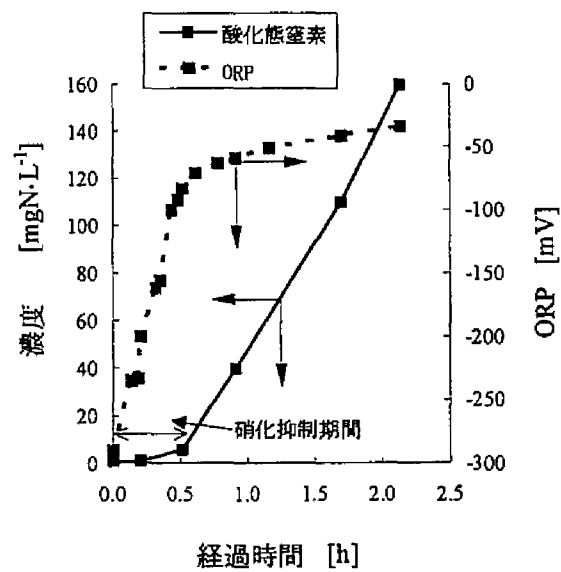


図4-41 ORPと硝化活性との関係

4-3-2 生物量と活性

反応器内の浮遊微生物、活性炭付着微生物およびゼオライト付着微生物を対象に微生物量の測定に際しての予備検討を試みた。その予備検討の結果を表 4-8 にまとめて示す。検討した定量手法の中ではマイクロビュレット法においてのみ、活性炭及びゼオライト存在下においても、標準物質の定量が可能であった。これは、マイクロビュレット法では、ほとんど妨害物質が存在しないことに加え、反応が強アルカリ条件下でなされるために¹³⁾、ゼオライトの崩壊および金属類の溶出が生じにくい雰囲気になったことが関係しているものと考えられる。浮遊微生物を対象とした。各々の指標を SS ならびに VSS と比較したところ DNA 濃度は重量比で SS の 3.94% であり、VSS に対しては、6.6% との結果が得られた。またタンパク質はアルブミン換算で SS の 47% であることが示された。DNA 中のリンは重量比で 7~15% であった。これらは、一般に報告されている比率と同定度であり^{7), 14)} 各指標は、生物量の指標として相互に用いるものと考えられるが、浮遊性微生物、活性炭付着微生物、ゼオライト付着微生物を同時に定量しうるマイクロビュレット法を用いたタンパク質の測定により生物量を定量することにした。また、マイクロビュレット法での担体付着生物量を定量する際の超音波破碎条件や測定の際の供試担体量等の前処理条件を検討し、以下の結果を得た。

- ①マイクロビュレット法では、ブランクの吸光度が 0.1 程度と比較的高くなるために、測定の再現性を高くするには吸光度が 0.4 以上となるようにする必要がある。
- ②微生物付着担体を、破碎の際に試料の対流が生じやすい丸底試験管にいれ¹⁵⁾、20kHz、90w の条件下で 30 秒間以上超音波破碎を行えば、安定した結果が得られる。

これらの結果より、担体(ゼオライトおよび活性炭)付着微生物測定手順を図 4-42 のように決定した。

以上付着生物量の定量手法をもとに、活性実験に供した生物活性炭、生物ゼオライトおよび浮遊性微生物の生物量測定を行った。図 4-43 にマイクロビュレット法での浮遊性物質濃度とタンパク質濃度の関係について示す。反応器中での SS 中のタンパク質(アルブミン換算)は重量比は 47% となることが示されている。両者の相関係数は 0.96 と高く、実験期間を通じて SS 中のタンパク質含有率はほぼ一定であると考えられ、本研究の生物量指

表 4-8 微生物量定量(○…可能、●…不可能)

	浮遊性微生物	活性炭付着微生物	ゼオライト付着微生物
DNA 測定: Burton の変法	○	○	●**
DNA 測定: T-P の測定	○	○	●***
タンパク質: Lowry-Folin 法	○	●*	○
タンパク質: シコトビュレット法	○	○	○

* 活性炭と発色試薬が反応→ブランクでのケースで発色

** 発色試薬と DNA 抽出液中のゼオライト溶出成分との反応で沈殿物形成

*** 過塩素酸処理でゼオライトからリンが溶出

標として用いることが示されている。

パイロットプラントでの連続通水処理実験での浮遊および付着の各存在部位での微生物量測定結果について図 4-44に示す。これ以降の考察では、すべてタンパク質の測定結果を

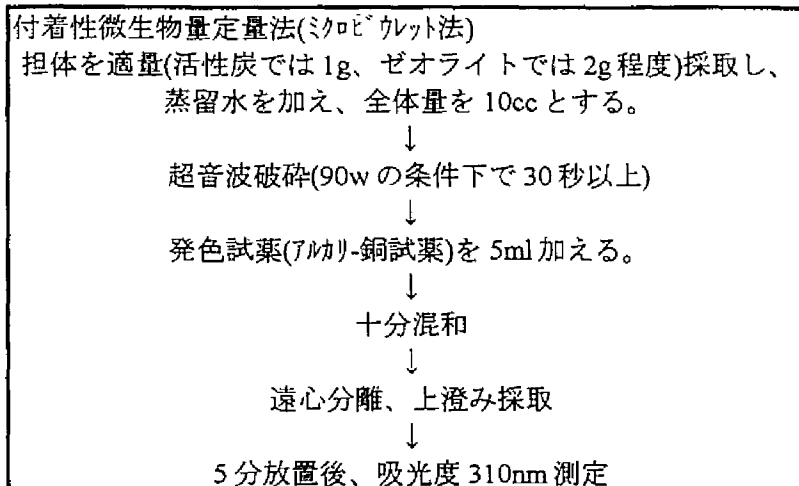


図 4-42 測定手順付着性微生物量定量法(マイクロレット法)

SS 量に換算してそれで生物量を表示してある。反応槽内部位での担体充填部およびその上の担体が存在しない部位での単位容積あたりの SS 量は付着微生物量が浮遊微生物量に比べて 3~18 倍高く、特に負荷が低いケースにおいては付着微生物の占める割合が高くなることが示されている。担体付着微生物量は活性炭で $4 \sim 14 \text{ mgアルブミン} \cdot \text{g 活性炭}^{-1}$ 、ゼオライトで $1 \sim 6 \text{ mgアルブミン} \cdot \text{g ゼオライト}^{-1}$ の範囲内であった。担体(体積)投入率 10% とすると、1L 中に活性炭、ゼオライトは各々 110g、170g 存在することとなる。このとき反応槽内の微生物濃度は活性炭投入無酸素槽において $940 \sim$

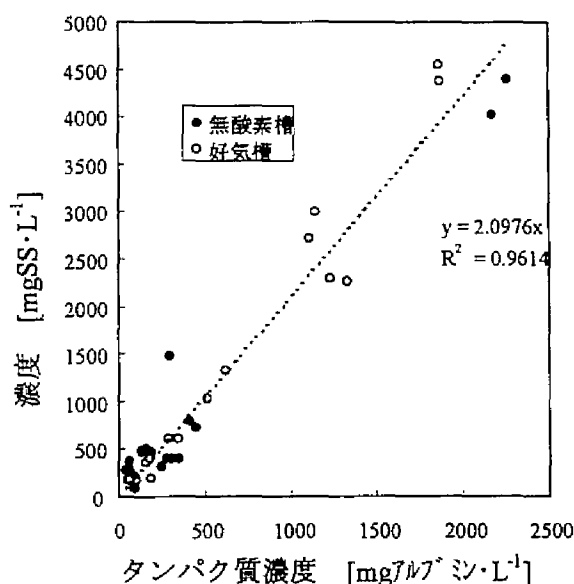


図 4-43 ミクロビウレット法でのタンパク質濃度と SS との関係

3300 $\text{mgSS} \cdot \text{L}^{-1}$ 、ゼオライト投入好気槽において $360 \sim 2200 \text{ mgSS} \cdot \text{L}^{-1}$ の微生物が存在することとなる。担体投入により、微生物の高濃度集積化が可能になることが示されている。

図 4-45に微生物量と硝化速度との関係を示す。また SS あたりの有機物除去活性、硝化活性および脱窒活性について、表 4-9にまとめる。表中にそれぞれの値の範囲と回帰分析による SS あたりの各速度の代表値を付記した。脱窒に関しては単位 SS あたりの脱窒速度は活性炭付着微生物、浮遊微生物でそれぞれ $8.57 \sim 47.3$ 、 $23.5 \sim 47.0 \text{ mgN} \cdot (\text{gSS} \cdot \text{h})^{-1}$ の範囲であり、回帰分析値は 21.4 および $27.9 \text{ mgN} \cdot (\text{gSS} \cdot \text{h})^{-1}$ であった。脱窒速度は浮遊微生物、付着微生物間では、差異が観察されなかった。これらの値は、従来の人工廃水、都市下水等を対象とした付着、浮遊微生物で報告されている値と同程度である^{15,16)}。そして DOC 除去は脱窒に伴いなされており、従って酸化態窒素除去と同様に浮遊微生物、付着微生物間では、差異が観察されず、その速度は活性炭付着微生物で $9.75 \sim 87.5 \text{ mgC} \cdot (\text{gSS} \cdot \text{h})^{-1}$ 、浮遊

微生物で $19.0\text{--}146\text{ mgC}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$ の範囲であり、回帰分析値は各々 36.1 、 $39.1\text{ mgC}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$ であった。そして DOC 除去速度と酸化態窒素除去速度の値の比は、 $1.4\sim 2.0\text{ mgC}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}/\text{mgN}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$ であった。これは、連続処理実験において無酸素槽で完全に脱窒を行わしめるには C/N 負荷率比が 2 以上必要であったことと符合する。また好気槽での硝化活性は付着微生物と浮遊微生物あたりでは、硝化速度は、各々 $8.54\text{--}40.0$ 、 $2.36\text{--}36.9\text{ mgN}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$ の範囲内であり、回帰分析値は各々 17.3 、 $12.3\text{ mgN}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$ であった。また両者間では、顕著な相違は観察されなかった。硝化菌の比増殖速度を 0.0208 h^{-1} 及び収率を $0.165\text{ mgSS}\cdot\text{mgN}^{-1}$ とし、温度係数を 1.1 とすると¹⁷⁾、硝化速度は $327\text{ mgN}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$ となる。これらの値を用いると、付着微生物では活性硝化菌量は SS 中の 2.6-12% 存在することとなり、比率としては十分量存在することになる。これに対して好気槽内での DOC 除去活性は、ゼオライト付着微生物で $2.26\text{--}21.2\text{ mgC}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$ 、浮遊微生物で 4.48--

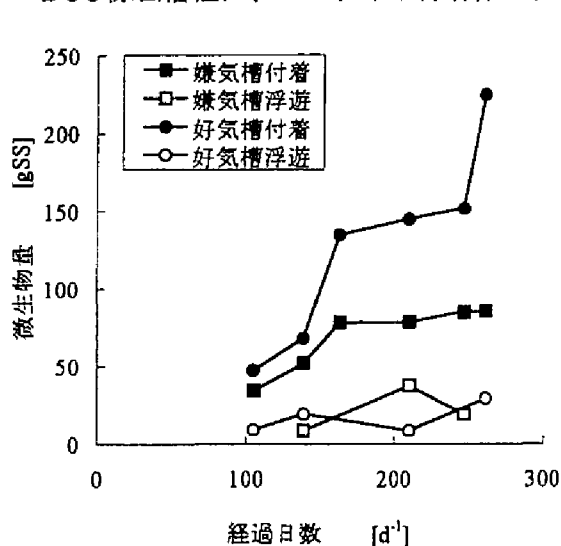


図 4-44 各反応槽での付着、及び浮遊微生物量

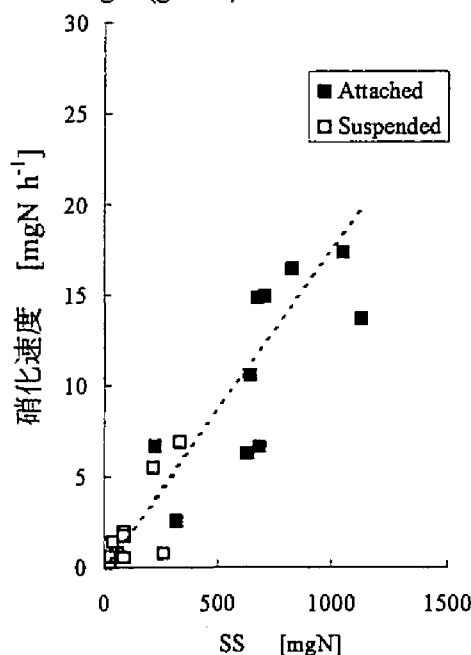


図 4-45 好気槽における付着、浮遊各々の微生物量と硝化速度との関係

表 4-9 各部位での単位微生物量あたりの DOC 除去、硝化、脱窒活性

	第 1 反応槽(無酸素槽)		第 2 反応槽(好気槽)	
	活性炭付着微生物	浮遊性微生物	ゼオライト付着微生物	浮遊性微生物
DOC 除去活性 $\text{mgC}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$	9.75-87.5 (36.1)*	19.0-146 (39.1)*	2.26-21.2 (8.10)*	4.48-99.9 (28.5)*
硝化活性 $\text{mgN}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$	—	—	8.54-40.0 (17.3)*	2.36-36.9 (12.3)*
脱窒活性 $\text{mgN}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$	8.57-47.3 (21.4)*	23.5-47.0 (27.9)*	—	—

* ()内数値は、回帰分析による値を示す。各活性の値は、第 1 反応槽においては、無酸素条件下及び第 2 反応槽においては、好気条件下での値である。

$99.9\text{mgC}\cdot(\text{gSS}\cdot\text{h})^{-1}$ であり、回帰分析値では各々8.10および28.5となり、浮遊微生物の活性が高い結果となった。ここで、ゼオライトを直径1mmの球体であると仮定し、ゼオライト1gあたりのSS量を2-12mgSS、ゼオライトの比重を1.7とすると、ゼオライト表面上の微生物濃度は $0.057\text{mgSS}\cdot\text{cm}^{-2}$ となる。また生物膜密度が $40\text{-}60\text{mgSS}\cdot\text{cm}^{-3}$ である¹⁸⁾とすると、担体表面上の生物膜厚さは $9.4\text{-}85\mu\text{m}$ となる。Kornegayら¹⁹⁾は、生物膜厚さが、 $70\mu\text{m}$ になると基質除去速度が定常になり、それ以上膜厚さが増大しても、除去速度の上昇は観察されないと報告している。本研究では、反応器が流動床型であり、生物膜厚さは、この値と同程度あるいはそれ以下であるが、反応器の水温が 30°C と高いために基質消費速度が大きくなる条件下であったことと、DOC除去が第1反応槽において脱窒に伴い良好になされ好気槽でのDOC負荷率が低く保持されたことから、ゼオライト付着微生物量当たりの有機物除去速度は、浮遊性微生物のそれと比較して低くなったものと考えられる。付着担体を活用することが、硝化菌の集積に有効であるといえる。

前節で反応器内での処理は浮遊微生物に比較して付着微生物による寄与が大きいことを示したが、これは、活性炭やゼオライトに付着した微生物量が大きいためであることが示されている。

なお、担体付着微生物の様相を把握するため走査型電子顕微鏡により、微生物付着状況を観察することとした。写真4-1、4-2は生物活性炭のもの、写真4-3、4-4は生物ゼオライトのものである。活性炭表面上には桿菌が付着していることが示されている。また実験が進行し負荷が増大するにつれて、付着量も増大していることが示されている。ゼオライトにおいても桿菌型の微生物が付着していることが示されているが、活性炭と異なり、ゼオライト表面の凹面に生息していることが示されている。これは反応器タイプが流動床型反応器であることにも起因するものと考えられるが、ゼオライト上の生物膜は完全に表面を覆っていないことは、イオン交換反応を行わせる意味で効果的であり、反応器を流動床型にするものの利点であるといえることができる。



写真 4-1 生物活性炭表面の
電子顕微鏡写真 (×3500 Run A-3)

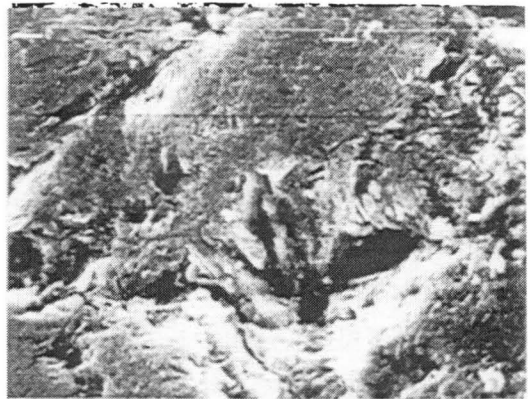


写真 4-3 生物ゼオライト表面の
電子顕微鏡写真 (×3500 Run A-3)

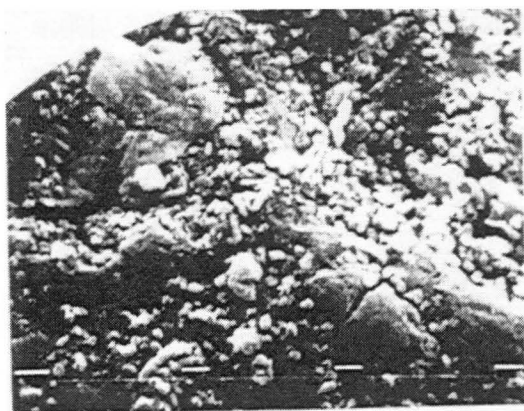


写真 4-2 生物活性炭表面の
電子顕微鏡写真 (×3500 Run A-6)

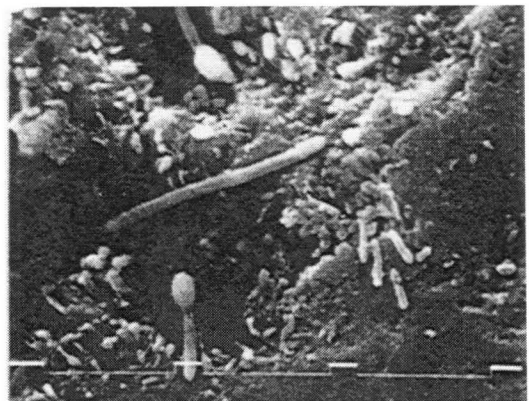


写真 4-4 生物ゼオライト表面の
電子顕微鏡写真 (×3500 Run A-6)

4-3-3 濃度負荷変動実験

図 4-46に、濃度負荷変動実験におけるアンモニア性窒素、酸化態窒素、および全窒素の各反応槽流出水での濃度の経時変化を示す。各図では2.5 時間後に人工廃水を添加している。ORP は設定通り-300~-350 mV の範囲であった。

アンモニア性窒素は、実験開始後から無酸素槽での濃度上昇が観察され、好気槽でも上昇を示したが、その上昇程度は、嫌気槽に比べて遅く、これはゼオライトの吸着による安定化作用であると、考えられる。水理的滞留時間に相当する約 16 時間後には、好気槽でのアンモニア性窒素が $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上となる結果となった。これに伴い、好気槽でのアンモニア性窒素の濃度上昇が原因と考えられる硝化阻害が生じ、好気槽での酸化態窒素濃度の低下が観察された。このときの pH は、9.0 であり、アンモニア性窒素濃度が $50\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ である時には、遊離アンモニア濃度が $22.3\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ となる。これは、Anthonisen,R.C.²⁰⁾らが示したアンモニア阻害発現濃度以上であることが示されている。無酸素槽での脱窒は完全に生じ、実験期間中には無酸素槽での酸化態窒素濃度は、非常に低い結果となった。T-N は無機態窒素(アンモニア性窒素と酸化態窒素の和)とほぼ同等の変動傾向を示している。

有機物に関しては、乾燥工程廃水の濃度変動に伴い、流入時点の TOC 濃度が $800\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ を越えることもあり、このために無酸素槽での DOC 濃度が最大で $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上となる結果となった。しかし好気槽流出水中の DOC は $50\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度以下に維持されていた。なお好気槽内に残留している有機物は併行して行った BOD 試験よりほとんどが難分解性であることが知られた。

実験期間中における好気槽での窒素に関する流入および流出積算値をとった結果を図 4-47に示す。TN あるいは無機態窒素の流入量と流出量の差は、反応器内での貯留と考えることができ、その大半は、ゼオライトによる吸着効果であると判

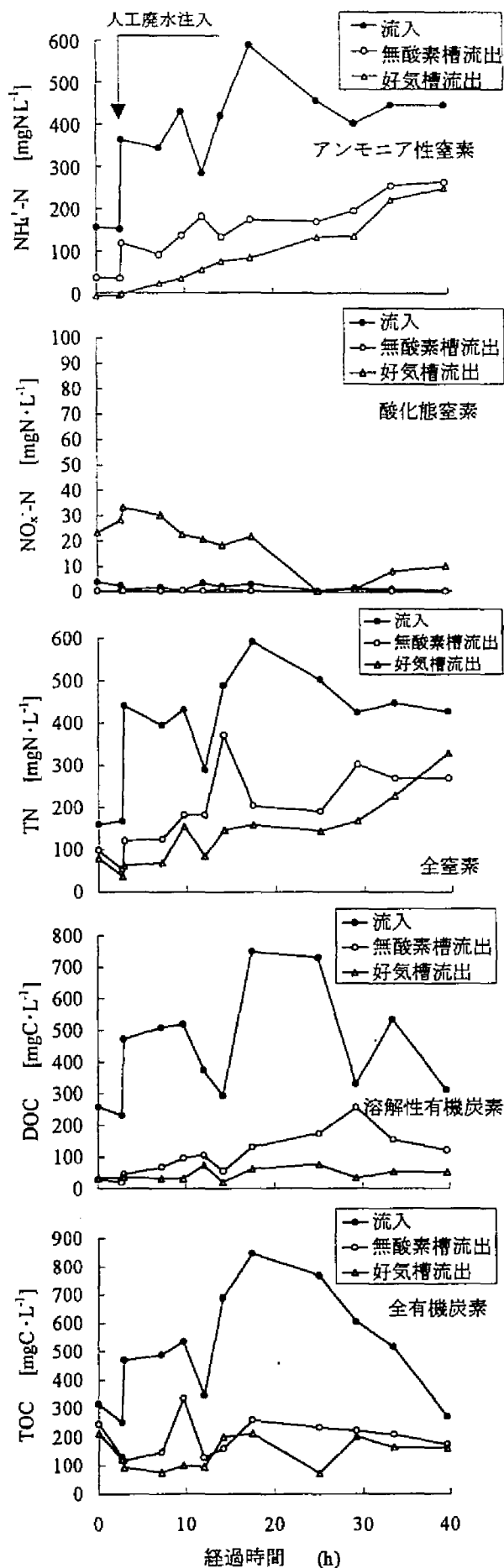


図4-46 経時変化(濃度負荷変動実験)

断される。その量は本実験期間中で、全流入量の 24%に相当する。ここで図 4-48に、好気槽内に蓄積していると考えられる量を、ゼオライト固相中の濃度に換算し、かつその時点での好気槽内アンモニア性窒素濃度との関係を示した。図中の直線は、別に回分実験により求められたアンモニア性窒素の等温吸着線である。また矢印は、経時的な方向を表している。ゼオライトの液中濃度上昇に際しては、等温吸着線に従った挙動を示しており、アンモニア性窒素濃度変動時におけるゼオライトの吸着がなされていることが明確に示されている。

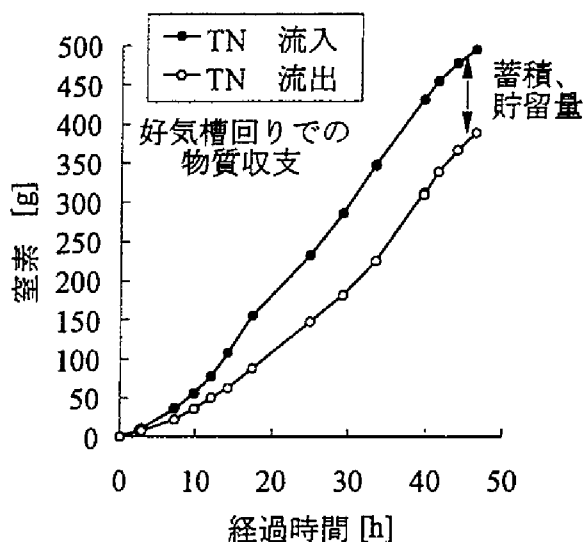


図4-47 全窒素流入量、流出量
(好気槽まわり)

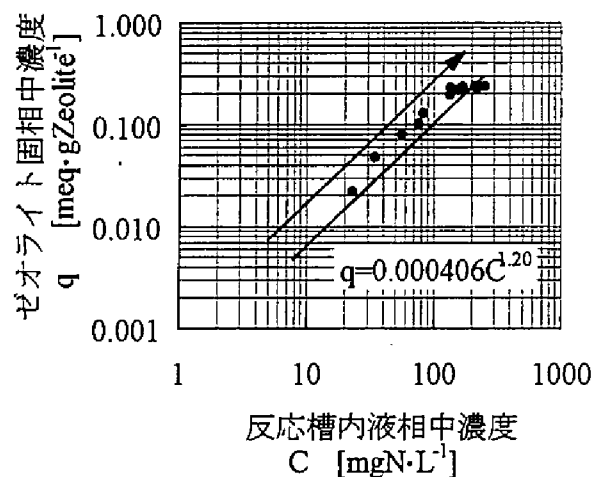


図4-48 アンモニア性窒素濃度とゼオライト
固相中アンモニア性窒素濃度との関係

第4節 結語

本章では、汚泥乾燥工程廃水を対象に生物活性炭反応器および生物ゼオライト反応器を組み合わせた処理法による処理特性と安定処理成績を得るための操作因子についての検討を試みた。また、生物量や活性についての考察も試みた。本章で得られた主な成果は以下の通りである。

- 1)乾燥工程スクラバー廃水中の有機物ならびに窒素除去を行うにあたり、本処理法は、硝化阻害物質を活性炭に吸着除去させることができかつゼオライトのアンモニア性窒素吸着による液中のアンモニア性窒素濃度を低く保持することにより硝化菌の活性を高く維持保持することが可能で、また硝化菌を担体に高濃度に保持することが可能であることから有用な方法である。
- 2)生物活性炭および生物ゼオライト槽での生物学的変換は、担体付着微生物による寄与が大きいことが示された。
- 3)単位ゼオライトあたりのアンモニア性窒素負荷率が $3 \sim 4 \text{ mgN} \cdot (\text{gZ} \cdot \text{d})^{-1}$ まではほぼ完全に硝化をなしうることを示されている。また酸化態窒素負荷率が $7 \text{ mgN} \cdot (\text{gGAC} \cdot \text{d})^{-1}$ の範囲

までは、酸化態窒素負荷率に対する有機物の比が2以上のケースにおいて90%以上の窒素除去が得られることが示された。すなわち本研究の対象廃水の場合には、GAC および、ゼオライト投入率が、4.5%及び11%の場合にはHRTが16時間(8+8時間)、反応器内の水温が30℃のケースにおいて、安定した処理が得られる。

4)溶解性有機炭素負荷率は、無酸素槽において $18\text{mgC}\cdot(\text{gGAC}\cdot\text{d})^{-1}$ まで上昇させうる。

5)無酸素槽でのORPの低下は、後続の好気槽での硝化活性に影響を与えうることが示されており、硝化の活性維持の観点から、好ましくないと考えられる。

6)マイクロビレット法でのタンパク質の測定により、活性炭およびゼオライトの両付着微生物の定量が可能となる。また前処理として20kHz、90wの条件下で30秒以上の超音波破碎が有効である。

7)第1反応槽での活性炭付着微生物量は、 $4\sim14\text{mg}\text{アルブミン}\cdot\text{g活性炭}^{-1}$ であり、第2反応槽でのゼオライト付着微生物は $1\sim6\text{mg}\text{アルブミン}\cdot\text{gゼオライト}^{-1}$ の範囲内であった。これらはSS換算で各々 $8.5\sim30\text{mgSS}\cdot\text{g活性炭}^{-1}$ 、ゼオライトで $2.1\sim13\text{mgSS}\cdot\text{gゼオライト}^{-1}$ となる。担体(体積)投入率10%とすると、1L中に活性炭は110g、ゼオライトは170g投入することとなり、このとき反応槽内の微生物濃度は活性炭投入反応器において $940\sim3300\text{mgSS}\cdot\text{L}^{-1}$ 、およびゼオライト投入反応器で $360\sim2200\text{mgSS}\cdot\text{L}^{-1}$ の微生物が存在することとなる。担体投入により、微生物の高濃度集積化が可能になることが示されている。

8)硝化菌の集積には、担体投入が有効であると考えられる。

9)ゼオライトのアンモニア性窒素濃度吸着作用により濃度変動に対する安定正が示され、このアンモニア性窒素の吸着は、ゼオライトの等温吸着線に従ってなされることが示された。反応器の設計に際して、等温吸着線を用いて、模擬計算を行うことの妥当性が示された。

第4章 引用、参考文献

- 1) 例えば 宗宮功:微生物による環境制御、管理技術マニュアル 第4節 栄養塩の除去処理
- 2) Barnard,J.L. : biological Denitrification Wat.Pollut. Control, Vol.72, pp.705-720 (1973)
- 3) 日本下水道協会:下水試験方法 1984
- 4) APHA,AWWA,WPCF: STANDARD METHODS, 17th EDITION , 1992
- 5) 津野 洋、河村 正純、宗宮 功:粒状活性炭流動床型 嫌気性反応器による高濃度フェノール廃水の処理: 土木学会第30回環境工学研究フォーラム論文集 pp.27-38, 1993.
- 6) 津野洋、宗宮功、渡辺尚之、松本信行 :刺激タンフォーム付着微生物反応器による都市下水のBOD除去及び硝化に関する研究 下水道協会誌論文集 Vol.30 No.357 pp.41-51 1993
- 7) 金子光美 ;活性汚泥の微生物活性とその評価に関する研究 京都大学博士学位論文
- 8) 細見正明、須藤隆一 懸濁物を含む試料中の窒素とリンの同時分解定量法 用水と廃水 Vol.25 No.7 (1983)
- 9) 金周永、須藤隆一 細菌の基質除去特性に及ぼす活性炭の影響 水環境学会第28回年次学術講演会要項集 pp.18-19(1994)
- 10) 泉美治、中川八郎、三輪谷俊夫 生物化学実験のてびき3核酸の分離・分析法 化学同人
- 11) 日本生化学会編 ;生化学実験講座1 タンパク質の化学I 東京化学同人
- 12) 堀尾武一、山下仁平編 タンパク質・酵素の基礎実験法 南江堂
- 13) P.L.McCarty,et,al. : Biological Denitrification of wastewater by addition of Organic Materials Proc. of the Industrial Waste Conference , Purdue Univ.,1989
- 14) 合葉修一、A・ハフリ/N・ミス 著 永谷正治 訳 生物化学工学 第2版 東京大学出版会
- 15) 山田登志夫 好気性脱窒菌の検索と硝化脱窒処理法への活用に関する研究 京都大学博士学位論文 1993
- 16) 宗宮功 : 微生物による環境制御、管理技術マニュアル、栄養塩の除去処理-生物学的脱窒 環境技術研究会 pp.263-270 1973
- 17) U.S.EPA : Process design manual for nitrogen control.(1975)
- 18) 陳光浩 : 生物膜による有機物と窒素の除去に関する基礎的研究 京都大学博士学位論文 1990
- 19) B.H.Kornegay and J.F.Andrews : Journal WPCF,40,r466(1968)
- 20) A.C. Anthonisen,R.C.:Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid : Journal WPCF Vol.4 8, No.5, pp.835-853 ,1976.

第5章 反応機構のモデル化と設計・操作因子に関する研究

第1節 概説

本章では第2、3および4章で行った生物ゼオライト反応器および生物活性炭反応器、またそれら両者を結合した生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器の処理特性を正しく表現でき、かつ設計操作因子の検討を行うことが可能なモデル式の構築を試みる。

第2節では、従来の有機物除去、硝化、脱窒反応のモデル式ならびに付着微生物反応器のモデル化について概論し、生物活性炭および生物ゼオライト結合型反応器での処理機構のモデル化について論ずる。次の第3節では、これらのモデルが、処理過程、処理成績を、十分に表現しうるものであるのかの検証を、人工廃水、乾燥工程廃水を対象とした実験データと比較して行う。第4節ではこれらのモデルを用いて、生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器での生物活性炭、生物ゼオライト各々の処理過程の最適の組み合わせや、活性炭による硝化阻害物質の吸着作用やゼオライトのアンモニア性窒素吸着作用があるときの処理の安定性について論じ、最適操作条件の設定についての検討を行う。以上本章で得られた結果について、第5節でまとめる。

第2節 数理モデル

有機物除去、硝化脱窒処理に関する数理モデルについては、従来から多くの検討がなされている。浮遊微生物型反応器については、宗宮ら¹⁾は、都市下水を対象として、有機物に関しては固形性物質、溶解性物質に、また窒素に関しては有機物各画分中の有機態の窒素、アンモニア性窒素、酸化態窒素にわけ、反応に関与する微生物を他栄養性細菌、硝化菌として各々を状態変数とする処理機構モデル式を作成し、実廃水処理場での調査データで検証し、活性汚泥法における設計、操作因子と硝化の関係を明らかにしている。また津野ら²⁾はし尿処理を目的とした単一槽高負荷脱窒素反応器での反応機構について、有機物をさらに生物易分解性、生物難分解性に分画し、また硝化に関しても酸化態窒素を硝酸性および亜硝酸性窒素に分け関与する微生物をアンモニア酸化菌および亜硝酸酸化菌にわけ状態変数として組み込んだモデルを開発している。これらの中で、反応速度の数式表現にあたっては関与する基質などの影響が半飽和定数の値によって0次反応から1次反応までを表現できかつ換算係数の簡略化等が行えるMichaelis-Menten型(以下M-M型と略記する)が用いられている。本研究においても、反応速度の数式表現にあたっては基質等の影響に関してはM-M型で表現しうるものとしてモデル化を行った。また付着微生物型反応器については担体部位に存在する微生物についても基質などの影響は多くの場合M-M型が採用されている^{3,45)}。さらに付着微生物型反応器の場合には付着微生物膜内の基質拡散等、膜内動力学についても考慮される。

本研究では、付着微生物の動力学については、基質摂取等に関しては浮遊微生物と同じくM-M型の式で表現しうるものと仮定し、さらに第2章の研究で、流入水C/N比が4以上となる場合には表面競合が生じること、また第4章での単位担体量当たりの付着微生物量の測定結果から、付着微生物に関しては、単位担体当たりの微生物付着量には最大値があ

り、微生物付着量がある量以上になると表面競合が生じ、付着微生物活性に影響を与えるものとした。また反応器中では、自栄養性細菌および他栄養性細菌について各々に付着微生物と浮遊微生物の両者が存在するものとし、それらには、浮遊微生物の担体への付着と付着微生物の剥離過程があるものとして、また活性炭の硝化阻害物質の吸着、ゼオライトのアンモニア性窒素の吸着は、各々処理対象廃水の水質内では、液相中平衡濃度と固相内平衡後濃度の関係がフロイントリッヒ型の等温吸着線で表示可能であると仮定して数理モデルを作成した。図5-1に反応槽内での反応機構のモデル概念図を示す。

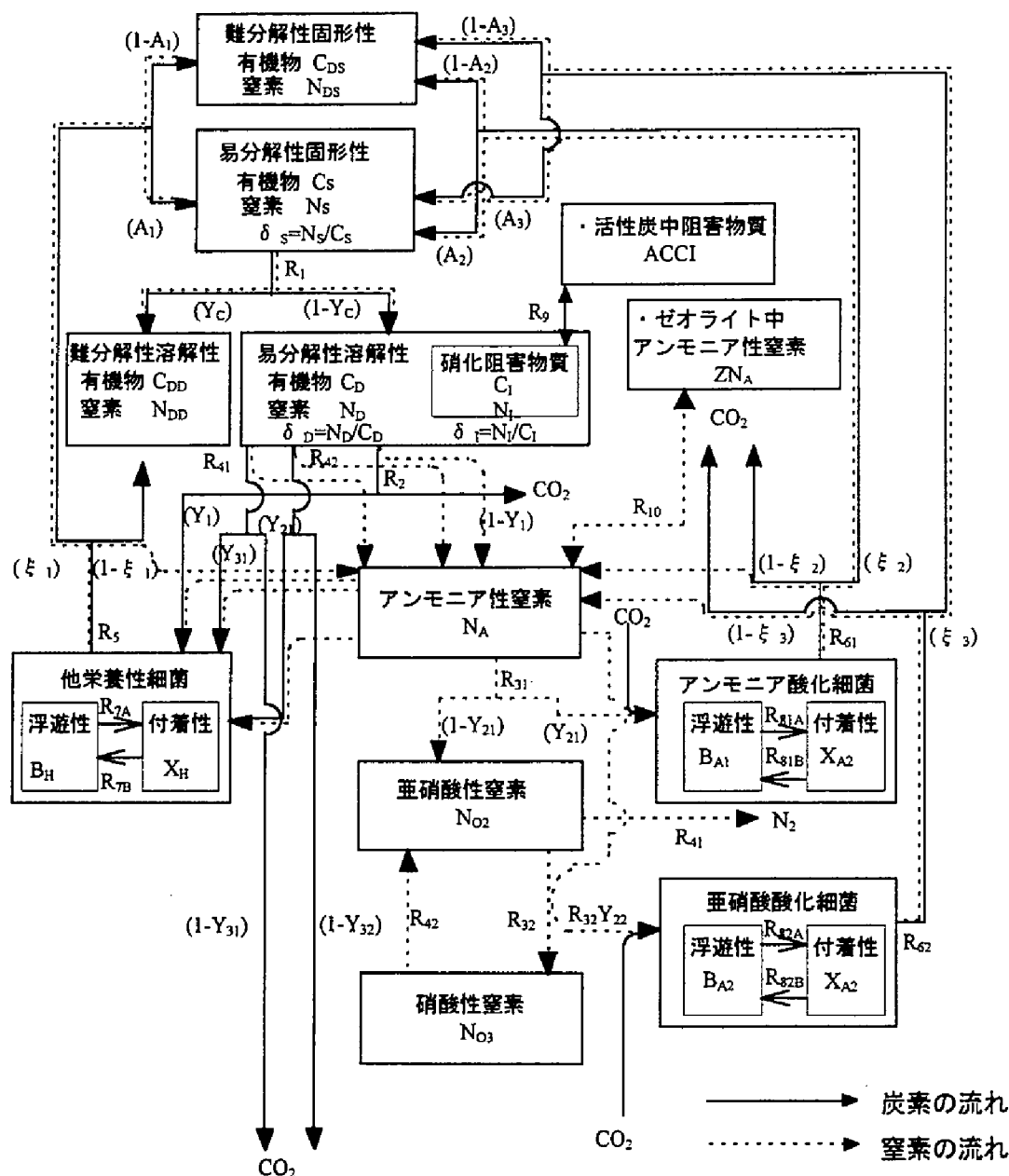


図5-1 反応機構のモデル概念図

また状態変数を表5- 1に示す。関与する反応過程と数式表現を表5- 2にそして反応速度に影響を及ぼす環境因子とその影響の数式表現を表5- 3に示す。浮遊微生物および付着微生物の各々について、易分解性固形性有機物の可溶化過程(R1)、易分解溶解性有機物の摂取過程(R2)、硝化(アンモニア性窒素酸化、亜硝酸性窒素酸化)過程(R3)、脱窒(亜硝酸性窒素脱窒、硝酸性窒素異化的還元)過程(R4)、自己分解過程(R5、R6)があり、浮遊微生物は担体への付着過程(R7A、R8A)、付着微生物は担体からの剥離過程(R7B、R8B)が存在するものとした。また反応速度に及ぼす環境因子については表5- 3に示す9因子を想定し、硝化阻害有機物質による硝化阻害は、p-クレゾールのケースでの実験式を採用した(図3-11参照)。また遊離アンモニアによる硝化菌各々の硝化阻害は、文献⁶⁾での値を参考に、阻害発現濃度以上になると影響が現れるとした。また硝化に及ぼすアルカリ度の影響については、アルカリ度が0になるとpHが6以下に低下し、そのために活性が抑制されるものとした。なおゼオライト再生実験のときに、アルカリ度が枯渇し0になった後にも、イオン交換反応により、H⁺が吸着され、見かけ上アルカリ度が供給される結果となったために(第2章2節参照)、アルカリ度が0になった後にも活性は潜在的活性の1/10になるものの、硝化は進行するものとして計算した。また担体表面上の微生物付着増殖に関する混雑効果については、担体上で微生物がある値(X_c)以上を越えて増殖すると混雑効果によってこの増殖反応は抑制され、さらにある値(X_{Max})になると増殖反応がゼロとなると考えてVerhulst-Pearl型の式⁷⁾を与え、またこの増殖抑制による

表 5- 1 状態変数と環境因子

状態変数	記号	単位
難分解性固形性有機物	C _{DS}	mgCOD・L ⁻¹
難分解性固形性有機物中窒素	N _{DS}	mgN・L ⁻¹
易分解性固形性有機物	C _S	mgCOD・L ⁻¹
易分解性固形性有機物中窒素	N _S	mgN・L ⁻¹
難分解性溶解性有機物	C _{DD}	mgCOD・L ⁻¹
難分解性溶解性有機物中窒素	N _{DD}	mgN・L ⁻¹
易分解性溶解性有機物	C _D	mgCOD・L ⁻¹
易分解性溶解性有機物中窒素	N _D	mgN・L ⁻¹
硝化阻害物質	C _I	mgCOD・L ⁻¹
硝化阻害物質中窒素	N _I	mgN・L ⁻¹
活性炭中硝化阻害物質	A _{CCI}	mgCOD・gM ⁻¹
活性炭中硝化阻害物質中窒素	A _{CNI}	mgN・gM ⁻¹
アンモニア性窒素	N _A	mgN・L ⁻¹
ゼオライト中	Z _{NA}	mgN・gM ⁻¹
アンモニア性窒素		
遊離アンモニア性窒素 ^{*)}	F _{NA}	mgN・L ⁻¹
亜硝酸性窒素	N _{O2}	mgN・L ⁻¹
硝酸性窒素	N _{O3}	mgN・L ⁻¹
浮遊性他栄養性細菌	B _H	mgCOD・L ⁻¹
付着性他栄養性細菌	X _H	mgCOD・gM ⁻¹
浮遊性アンモニア酸化細菌	B _{A1}	mgCOD・L ⁻¹
付着性アンモニア酸化細菌	X _{A1}	mgCOD・gM ⁻¹
浮遊性亜硝酸酸化細菌	B _{A2}	mgCOD・L ⁻¹
付着性亜硝酸酸化細菌	X _{A2}	mgCOD・gM ⁻¹
アルカリ度	A _L	mgCaCO ₃ ・L ⁻¹
環境因子	記号	単位
pH	pH	-
溶存酸素	D _O	mgO ₂ ・L ⁻¹
水温	T	°C
装置諸元	記号	単位
槽容積	V	L
担体量	M	gM

$$F_{NA} = \frac{N_A \cdot 10^{pH}}{(K_b / K_w) + 10^{pH}}$$

*)

$$K_b / K_w = e^{\{6344 / (273 + T)\}}$$

基質摂取の抑制を回避するために、担体表面上で細菌がある一定の値(X_c)を超えて増殖すると剥離速度が増大し、ある一定の値(X_{Max})になると最大になるとした⁸⁾。各々の微生物は温度影響を受けるものとし、それらは水温に関して指数型の式で近似できるとした。表5-4に諸係数一覧と計算で採用した値ならびにその出典について示す。また表5-5に各状態変数の物質収支についてまとめる。なお、有機物は COD_{Cr} 基準で、そして窒素関係はN基準で収支をとった。

表 5-2 (A) 関与する反応過程とその変化速度の数式表現

反応過程 (浮遊性微生物)	反応速度式
1-A. 易分解性固形性有機物の可溶化過程 R_{1A} [mgCOD·(L·h) ⁻¹]	$R_{1A} = k_1 \cdot \frac{CS}{K_S + CS} \cdot B_H \cdot f_{\theta H}$
2-A. 易分解性溶解性有機物の摂取過程 R_{2A} [mgCOD·(L·h) ⁻¹]	$R_{2A} = k_2 \cdot \frac{(C_D + C_I)}{K_{C2} + (C_D + C_I)} \cdot \frac{DO}{K_{DO2} + DO} \cdot B_H \cdot f_{NBH} \cdot f_{\theta H}$
3-A. 硝化過程 3A-1 アンモニア性窒素酸化過程 R_{31A} [mgN·(L·h) ⁻¹] 3A-2 亜硝酸性窒素酸化過程 R_{32A} [mgN·(L·h) ⁻¹]	$R_{31A} = k_{31} \cdot \frac{N_A}{K_{N31} + N_A} \cdot \frac{DO}{K_{DO31} + DO} \cdot B_{A1} \cdot f_{pH} \cdot f_{\theta A1} \cdot f_{CI} \cdot f_{FNA1}$ $R_{32A} = k_{32} \cdot \frac{NO_2}{K_{N32} + NO_2} \cdot \frac{DO}{K_{DO32} + DO} \cdot B_{A1} \cdot f_{NBA2} \cdot f_{\theta A2} \cdot f_{CI} \cdot f_{FNA2}$
4-A. 脱窒過程 4A-1 亜硝酸性窒素脱窒過程 R_{41A} [mgN·(L·h) ⁻¹] 4A-2 硝酸性窒素異化的還元過程 R_{42A} [mgN·(L·h) ⁻¹]	$R_{41A} = k_{41} \cdot \frac{NO_2}{K_{N41} + NO_2} \cdot \frac{(C_D + C_I)}{K_{C4} + (C_D + C_I)} \cdot B_H \cdot f_{DO1} \cdot f_{NBH} \cdot f_{\theta H}$ $R_{42A} = k_{42} \cdot \frac{NO_3}{K_{N42} + NO_3} \cdot \frac{(C_D + C_I)}{K_{C4} + (C_D + C_I)} \cdot B_H \cdot f_{DO1} \cdot f_{NBH} \cdot f_{\theta H}$
5-A. 他栄養性細菌自己分解過程 R_{5A} [mgCOD·(L·h) ⁻¹]	$R_{5A} = k_5 \cdot \frac{DO}{K_{DO5} + DO} \cdot B_H \cdot f_{\theta H}$
6-A. 自栄養性細菌自己分解過程 6A-1 アンモニア酸化細菌 R_{61A} [mgCOD·(L·h) ⁻¹] 6A-2 亜硝酸酸化細菌 R_{62A} [mgCOD·(L·h) ⁻¹]	$R_{61A} = k_{61} \cdot \frac{DO}{K_{DO61} + DO} \cdot B_{A1} \cdot f_{\theta A1}$ $R_{62A} = k_{62} \cdot \frac{DO}{K_{DO62} + DO} \cdot B_{A2} \cdot f_{\theta A2}$
7-A. 他栄養性細菌付着過程 R_{7A} [mgCOD·(L·h) ⁻¹]	$R_{7A} = k_{7A} \cdot B_H \cdot f_C$
8-A. 自栄養性細菌付着過程 8A-1 アンモニア酸化細菌 R_{81A} [mgCOD·(L·h) ⁻¹] 8A-2 亜硝酸酸化細菌 R_{82A} [mgCOD·(L·h) ⁻¹]	$R_{81A} = k_{81A} \cdot B_{A1} \cdot f_C$ $R_{82A} = k_{82A} \cdot B_{A2} \cdot f_C$

表 5-2 (B) 関与する反応過程とその変化速度の数式表現

反応過程 (付着性微生物)	反応速度式
1-B. 易分解性固形性有機物の可溶化過程 R_{1B} [mgCOD·(gM·h) ⁻¹]	$R_{1B} = k_1 \cdot \frac{CS}{K_S + CS} \cdot X_H \cdot f_{\theta H} \cdot f_C$
2-B. 易分解性溶解性有機物の摂取過程 R_{2B} [mgCOD·(gM·h) ⁻¹]	$R_{2B} = k_2 \cdot \frac{(C_D + C_I)}{K_{C2} + (C_D + C_I)} \cdot \frac{DO}{K_{DO2} + DO} \cdot X_H \cdot f_{\theta H} \cdot f_{NBH} \cdot f_C$
3-B. 硝化過程 3B-1 アンモニア性窒素酸化過程 R_{31B} [mgN·(gM·h) ⁻¹] 3B-2 亜硝酸性窒素酸化過程 R_{32B} [mgN·(gM·h) ⁻¹]	$R_{31B} = k_{31} \cdot \frac{NA}{K_{N31} + NA} \cdot \frac{DO}{K_{DO31} + DO} \cdot X_{A1} \cdot f_{pH} \cdot f_{\theta A1} \cdot f_{CI} \cdot f_C \cdot f_{FNA1}$ $R_{32B} = k_{32} \cdot \frac{NO_2}{K_{N32} + NO_2} \cdot \frac{DO}{K_{DO32} + DO} \cdot X_{A2} \cdot f_{NBA2} \cdot f_{\theta A2} \cdot f_{CI} \cdot f_C \cdot f_{FNA2}$
4-B. 脱窒過程 4B-1 亜硝酸性窒素脱窒過程 R_{41B} [mgN·(gM·h) ⁻¹] 4B-2 硝酸性窒素異化的還元過程 R_{42B} [mgN·(gM·h) ⁻¹]	$R_{41B} = k_{41} \cdot \frac{NO_2}{K_{N41} + NO_2} \cdot \frac{(C_D + C_I)}{K_{C4} + (C_D + C_I)} \cdot X_H \cdot f_{DOI} \cdot f_{NBH} \cdot f_{\theta H} \cdot f_C$ $R_{42B} = k_{42} \cdot \frac{NO_3}{K_{N42} + NO_3} \cdot \frac{(C_D + C_I)}{K_{C4} + (C_D + C_I)} \cdot X_H \cdot f_{DOI} \cdot f_{NBH} \cdot f_{\theta H} \cdot f_C$
5-B. 他栄養性細菌自己分解過程 R_{5B} [mgCOD·(gM·h) ⁻¹]	$R_{5B} = k_5 \cdot \frac{DO}{K_{DO5} + DO} \cdot X_H \cdot f_{\theta H}$
6-B. 自栄養性細菌自己分解過程 6B-1 アンモニア酸化細菌 R_{61B} [mgCOD·(gM·h) ⁻¹] 6B-2 亜硝酸酸化細菌 R_{62B} [mgCOD·(gM·h) ⁻¹]	$R_{61B} = k_{61} \cdot \frac{DO}{K_{DO61} + DO} \cdot X_{A1} \cdot f_{\theta A1}$ $R_{62B} = k_{62} \cdot \frac{DO}{K_{DO62} + DO} \cdot X_{A2} \cdot f_{\theta A2}$
7-B. 他栄養性細菌剥離過程 R_{7B} [mgCOD·(gM·h) ⁻¹]	$R_{7B} = k_{7B} \cdot X_H \cdot f_{dt}$
8-B. 自栄養性細菌剥離過程 8B-1 アンモニア酸化細菌 R_{81B} [mgCOD·(gM·h) ⁻¹] 8B-2 亜硝酸酸化細菌 R_{82B} [mgCOD·(gM·h) ⁻¹]	$R_{81B} = k_{81B} \cdot X_{A1} \cdot f_{dt}$ $R_{82B} = k_{82B} \cdot X_{A2} \cdot f_{dt}$

表 5-2(C) 関与する反応過程とその変化速度の数式表現

反応過程 (物理化学的吸脱着)	反応速度式
9 硝化阻害物質吸着過程 R_9 [mgCOD·(gM·h) ⁻¹]	$R_9 = k_9 \cdot (ACCI^* - ACCI)$ $ACCI^* = m_9 \cdot CI^{n_9}$
10 アンモニア性窒素吸着過程 R_{10} [mgN·(gM·h) ⁻¹]	$R_{10} = k_{10} \cdot (ZNA^* - ZNA)$ $ZNA^* = m_{10} \cdot NA^{n_{10}}$

表 5-3 反応速度に及ぼす環境因子の影響に関する数式表現

反応速度におよぼす環境因子	影響関数	関係する反応過程	
・硝化阻害物質による硝化阻害	$f_{CI} = \exp(-K_{CI} \cdot CI)$	3A-1 3A-2	3B-1 3B-2
・遊離アンモニアによる アンモニア酸化阻害	$f_{FNA1} = \begin{cases} FNA \leq b_{2a1} & ; \\ 1 & \\ FNA > b_{2a1} & ; \\ 1 - e^{-b_{1a1}(FNA - b_{2a1})} & \end{cases}$	3A-1	3B-1
・遊離アンモニアによる 亜硝酸酸化阻害	$f_{FNA2} = \begin{cases} FNA \leq b_{2a2} & ; \\ 1 & \\ FNA > b_{2a2} & ; \\ 1 - e^{-b_{1a2}(FNA - b_{2a2})} & \end{cases}$	3A-2	3B-2
・硝化に及ぼす pH (アルカリ度)の影響	$f_{pH} = \begin{cases} 1 - 0.833(7.2 - pH) & : pH < 7.2 \\ 1 & : pH \geq 7 \end{cases}$ $pH = 6 + \frac{4 \cdot AL}{K_{AL} + AL}$	3A-1	3B-1
・担体表面場の微生物付着増殖に 関する混雑効果	$f_C = \begin{cases} X_{A1} + X_{A2} + X_H \leq X_C & : \\ 1 & \\ X_{A1} + X_{A2} + X_H > X_C & : \\ 1 - \frac{(X_{A1} + X_{A2} + X_H) - X_C}{X_{\max} - X_C} & \end{cases}$	7-A 8A-1 8A-2	1-B 2-B 3B-1 3B-2 4B-1 4B-2
・生物膜肥大化に伴う剥離促進効果	$f_{dt} = \begin{cases} X_{A1} + X_{A2} + X_H \leq X_C & : \\ 1 & \\ X_{A1} + X_{A2} + X_H > X_C & : \\ 1 + DA \cdot \frac{(X_{A1} + X_{A2} + X_H) - X_C}{X_{\max} - X_C} & \end{cases}$		7-B 8B-1 8B-2
・水温の影響 他栄養性細菌	$f_{\theta H} = \theta_H^{T-20}$	1-A,2-A 4A-1,2 5-A	1-B,2-B 4B-1,2 5-B
アンモニア酸化細菌	$f_{\theta A1} = \theta_{A1}^{T-20}$	3A-1 6A-1	3B-1 6B-1
亜硝酸酸化細菌	$f_{\theta A2} = \theta_{A2}^{T-20}$	3A-2 6A-2	3B-2 6B-2
・脱窒に及ぼす溶存酸素の影響	$f_{DOI} = 1 - \frac{DO}{K_{DOI} + DO}$	4A-1 4A-2	4B-1 4B-2
・増殖に関するアンモニア性窒素 の影響 他栄養性細菌	$f_{NBH} = \frac{NA}{K_{NBH} + NA}$	2-A 4A-1 4A-2	2-B 4B-1 4B-2
亜硝酸酸化細菌	$f_{NBA2} = \frac{NA}{K_{NBA2} + NA}$	3A-2	3B-2

表 5-4

諸係数一覧表

	(単位)	説明	採用値
速度定数			
k_1	$\text{mgCOD} \cdot (\text{mgCOD} \cdot \text{h})^{-1}$	固形性易分解性有機基質最大可溶化速度定数	0.018
k_2	$\text{mgCOD} \cdot (\text{mgCOD} \cdot \text{h})^{-1}$	溶解性易分解性有機基質最大摂取速度定数	0.1
k_{31}	$\text{mgN} \cdot (\text{mgCOD} \cdot \text{h})^{-1}$	アンモニア性窒素最大硝化速度定数	0.1
k_{32}	$\text{mgN} \cdot (\text{mgCOD} \cdot \text{h})^{-1}$	亜硝酸性窒素最大硝化速度定数	0.46
k_{41}	$\text{mgN} \cdot (\text{mgCOD} \cdot \text{h})^{-1}$	亜硝酸性窒素最大脱窒速度定数	0.025
k_{42}	$\text{mgN} \cdot (\text{mgCOD} \cdot \text{h})^{-1}$	硝酸性窒素最大異化的還元速度定数	0.025
k_5	h^{-1}	他栄養細菌自己分解速度定数	0.0015
k_{61}	h^{-1}	アンモニア酸化細菌自己分解速度定数	0.005
k_{62}	h^{-1}	亜硝酸酸化細菌自己分解速度定数	0.001
k_{7A}	h^{-1}	他栄養性細菌付着速度定数	0.008
k_{7B}	h^{-1}	他栄養性細菌剥離速度定数	0.008
k_{81A}	h^{-1}	アンモニア酸化細菌付着速度定数	0.008
k_{81B}	h^{-1}	アンモニア酸化細菌剥離速度定数	0.008
k_{82A}	h^{-1}	亜硝酸酸化細菌付着速度定数	0.08
k_{82B}	h^{-1}	亜硝酸酸化細菌剥離速度定数	0.008
k_9	h^{-1}	硝化阻害物質の活性炭吸着速度定数	0.25
k_{10}	h^{-1}	アンモニア性窒素の (合成ゼオライト) ゼオライト吸着(イオン交換)速度定数 (天然ゼオライト)	0.3** 1.25**
半飽和定数(Michaelis 定数)			
K_S	$\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$	(固形性易分解性有機基質可溶化、基質)	3000
K_{DO2}	$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	(溶解性易分解性有機基質摂取、DO)	0.05
K_{C2}	$\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$	(溶解性易分解性有機基質摂取、基質)	30
K_{DO31}	$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	(アンモニア酸化、DO)	0.3
K_{DO32}	$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	(亜硝酸酸化、DO)	0.7
K_{N31}	$\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$	(アンモニア酸化、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$)	1
K_{N32}	$\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$	(亜硝酸酸化、 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$)	1
K_{C4}	$\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$	(脱窒、基質)	30
K_{DO1}	$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	(脱窒、DO)	0.3
K_{N41}	$\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$	(亜硝酸性窒素脱窒、 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$)	2
K_{N42}	$\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$	(硝酸性窒素異化的還元、 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$)	2
K_{DO5}	$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	(他栄養性細菌自己分解、DO)	0.5
K_{DO61}	$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	(アンモニア酸化細菌自己分解、DO)	0.5
K_{DO62}	$\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	(亜硝酸酸化細菌自己分解、DO)	0.5
K_{CI}	$\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$	(硝化阻害、硝化阻害物質)	5
K_{AL}	$\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	(硝化、アルカリ度)	200
K_{NBH}	$\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$	(他栄養性細菌増殖、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$)	0.05
K_{NBA2}	$\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$	(亜硝酸酸化細菌、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$)	0.3
変換割合			
ξ_1	-	他栄養性細菌の自己分解のうち 固形性有機物に戻る割合	0.3
ξ_2	-	アンモニア酸化細菌の自己分解のうち 固形性有機物に戻る割合	0.3
ξ_3	-	亜硝酸酸化細菌の自己分解のうち 固形性有機物に戻る割合	0.3
A_1	-	他栄養性細菌の自己分解時の固形性有機物に 戻る量のうち難分解性固形性有機物になる割合	0.5
A_2	-	アンモニア酸化細菌の自己分解時の固形性有機物に 戻る量のうち難分解性固形性有機物になる割合	0.5
A_3	-	亜硝酸酸化細菌の自己分解時の固形性有機物に 戻る量のうち難分解性固形性有機物になる割合	0.5
Y_C	-	固形性易分解性有機基質の可溶化のうち難分解性 溶解性有機物になる割合	0.01

	(単位)	説明	採用値
Y_1	mg 同化 COD・mg 摂取 COD ⁻¹	収率 (他栄養性細菌の有機物好気性分解時の収率)	0.5*
Y_{21}	mg 同化 N・mg 摂取 N ⁻¹	(アンモニア酸化細菌の収率)	0.0181*
Y_{22}	mg 同化 N・mg 硝化 N ⁻¹	(亜硝酸酸化細菌の収率)	0.0024*
Y_{31}	mg 同化 COD・mg 摂取 COD ⁻¹	(他栄養性細菌の亜硝酸脱窒時の収率)	0.3
Y_{32}	mg 同化 COD・mg 摂取 COD ⁻¹	(他栄養性細菌の硝酸脱窒時の収率)	0.1*
α_{1NC}	mgCOD・mgN ⁻¹	換算係数 亜硝酸脱窒のための必要有機基質	2.80
α_{2NC}	mgCOD・mgN ⁻¹	硝酸の異化的還元のための必要有機基質	1.3
γ_{CN}	mgN・mgCOD ⁻¹	微生物の窒素含有率	0.0875*
γ_{NC}	mgCOD・mgN ⁻¹	$=1/\gamma_{CN}$	11.43*
θ_H	-	その他 温度定数(他栄養性細菌)	1.04
θ_{A1}	-	温度定数(アンモニア酸化細菌)	1.1
θ_{A2}	-	温度定数(亜硝酸酸化細菌)	1.1
X_C	mgCOD・M ⁻¹	混雑効果現出開始微生物濃度(活性炭、ゼオライト)	21,9**
X_{max}	mgCOD・M ⁻¹	担体最大微生物保持濃度(活性炭、ゼオライト)	42,18**
D_A	-	剥離定数	10
m_9	-	硝化阻害物質の活性炭吸着等温線に関する定数	35.2
n_9	-	硝化阻害物質の活性炭吸着等温線に関する定数	0.194
m_{10}	-	アンモニア性窒素のゼオライト (合成ゼオライト)	0.0629
m_{10}	-	吸着等温線に関する定数 (天然ゼオライト)	0.000406**
m_{10}	-	アンモニア性窒素のゼオライト (合成ゼオライト)	0.40
m_{10}	-	吸着等温線に関する定数 (天然ゼオライト)	1.2**
b_{1A1}	-	遊離アンモニアのアンモニア酸化阻害に関する定数	10
b_{2A1}	-	遊離アンモニアのアンモニア酸化阻害に関する定数	10
b_{1A2}	-	遊離アンモニアの亜硝酸酸化阻害に関する定数	2
b_{2A2}	-	遊離アンモニアの亜硝酸酸化阻害に関する定数	20

* 化学量論的考察より算出^{3) 4) 6)} ** 実測データより

その他は文献 1),2),3)より引用

表 5-5 物質収支式

状態変数	記号	反応過程 収支式 mg/h	R1A mgCOD/(L·h)	R2A mgCOD/(L·h)	R31A mgN/(L·h)	R32A mgN/(L·h)	R41A mgN/(L·h)	R42A mgN/(L·h)
難分解性固形性有機物	CDS	$V \cdot (dCDS/dt)$						
中窒素	NDS	$V \cdot (dNDS/dt)$						
易分解性固形性有機物	CS	$V \cdot (dCS/dt)$	$-R1A$					
中窒素	NS	$V \cdot (dNS/dt)$	$-\delta SR1A$					
難分解性溶解性有機物	CDD	$V \cdot (dCDD/dt)$	$YC R1A$					
中窒素	NDD	$V \cdot (dNDD/dt)$	$YC \delta SR1A$					
易分解性溶解性有機物	CD	$V \cdot (dCD/dt)$	$(I-YC)R1A$	$-ffR2A$			$-ff \alpha 1NCR41A$	$-ff \alpha 2NCR42A$
(非阻害性) 中窒素	ND	$V \cdot (dND/dt)$	$(I-YC) \delta SR1A$	$-\delta DffR2A$			$-\delta Dff \alpha 1NCR41A$	$-\delta Dff \alpha 2NCR42A$
阻害物質	CI	$V \cdot (dCI/dt)$		$-(1-ff)R2A$			$-(1-ff) \alpha 1NCR41A$	$-(1-ff) \alpha 2NCR42A$
中窒素	NI	$V \cdot (dNI/dt)$		$-\delta I(1-ff)R2A$			$-\delta I(1-ff) \alpha 1NCR41A$	$-\delta I(1-ff) \alpha 2NCR42A$
活性炭中阻害性物質	ACCI	$M \cdot (dACCI/dt)$						
NH_4^+-N	NA	$V \cdot (dNA/dt)$		$\{ff \delta D + (1-ff) \delta I - \gamma CNY1\}R2A$	$-R31A$	$-Y22R32A$	$\{ff \delta D + (1-ff) \delta I - \gamma CNY1\} \alpha 1NCR41A$	$\{ff \delta D + (1-ff) \delta I - \gamma CNY1\} \alpha 2NCR42A$
ゼオライト中 NH_4^+-N	ZNA	$M \cdot (dCDD/dt)$						
$NO_2^- - N$	NO2	$V \cdot (dNO2/dt)$			$(1-Y21)R31A$	$-R32A$	$-R41A$	$+R42A$
$NO_3^- - N$	NO3	$V \cdot (dNO3/dt)$				$R32A$		$-R42A$
浮遊性他栄養性細菌	BH	$V \cdot (dBH/dt)$		$Y1R2A$			$Y31 \alpha 1NCR41A$	$Y32 \alpha 2NCR42A$
中窒素				$\gamma CNY1R2A$			$\gamma CNY31 \alpha 1NCR41A$	$\gamma CNY32 \alpha 2NCR42A$
付着性他栄養性細菌	XH	$M \cdot (dXH/dt)$						
中窒素								
浮遊性 NH_4^+-N 酸化菌	BA1	$V \cdot (dBA1/dt)$			$\gamma NCY21R31A$			
中窒素					$Y21R31A$			
付着性 NH_4^+-N 酸化菌	XA1	$M \cdot (dXA1/dt)$						
中窒素								
浮遊性 $NO_2^- - N$ 酸化菌	BA2	$V \cdot (dBA2/dt)$				$\gamma NCY22R32A$		
中窒素						$Y22R32A$		
付着性 $NO_2^- - N$ 酸化菌	XA2	$M \cdot (dXA2/dt)$						
中窒素								
合計	C		0	$-(1-Y1)R2A$	$\gamma NCY21R31A$	$\gamma NCY22R32A$	$-(1-Y31) \alpha 1NCR41A$	$-(1-Y32) \alpha 2NCR42A$
	N		0	0	0	0	$-R41A$	0
				CO_2 として	CO_2 から	CO_2 から	CO_2 として ガス化	CO_2 として

$$ff = CD / (CD + CI)$$

状態変数	記号	R5A mgCOD/(L・h)	R61A mgCOD/(L・h)	R62A mgCOD/(L・h)	R7A mgCOD/(L・h)	R81A mgCOD/(L・h)	R82A mgCOD/(L・h)
難分解性固形性有機物	CDS	(1-A1) ξ 1R5A	(1-A2) ξ 2R61A	(1-A3) ξ 3R62A			
中窒素	NDS	γ CN(1-A1) ξ 1R5A	γ CN(1-A2) ξ 2R61A	γ CN(1-A3) ξ 3R62A			
易分解性固形性有機物	CS	A1 ξ 1R5A	A2 ξ 2R61A	A3 ξ 3R62A			
中窒素	NS	γ CNA1 ξ 1R5A	γ CNA2 ξ 2R61A	γ CNA3 ξ 3R62A			
難分解性溶解性有機物	CDD						
中窒素	NDD						
易分解性溶解性有機物	CD						
(非阻害性) 中窒素	ND						
阻害物質	CI						
中窒素	NI						
活性炭中阻害性物質	ACCI						
NH ₄ ⁺ -N	NA	γ CN(1- ξ 1)R5A	γ CN(1- ξ 2)R61A	γ CN(1- ξ 3)R62A			
ゼオライト中NH ₄ ⁺ -N	ZNA						
NO ₂ ⁻ -N	NO2						
NO ₃ ⁻ -N	NO3						
浮遊性他栄養性細菌	BH	-R5A			-R7A		
中窒素		- γ CNR5A			- γ CNR7A		
付着性他栄養性細菌	XH				R7A		
中窒素					γ CNR7A		
浮遊性NH ₄ ⁺ -N酸化菌	BA1		-R61A			-R81A	
中窒素			- γ CNR61A			- γ CNR81A	
付着性NH ₄ ⁺ -N酸化菌	XA1					R81A	
中窒素						γ CNR81A	
浮遊性NO ₂ ⁻ -N酸化菌	BA2			-R62A			-R82A
中窒素				- γ CNR62A			- γ CNR82A
付着性NO ₂ ⁻ -N酸化菌	XA2						R82A
中窒素							γ CNR82A
合計	C	-(1- ξ 1)R5A	-(1- ξ 2)R61A	-(1- ξ 3)R62A	0	0	0
	N	0	0	0	0	0	0
		CO ₂ として	CO ₂ として	CO ₂ として			

状態変数	記号	R1B mgCOD/(gM·h)	R2B mgCOD/(gM·h)	R31B mgN/(gM·h)	R32B mgN/(gM·h)	R41B mgN/(gM·h)	R42B mgN/(gM·h)
難分解性固形性有機物	CDS						
中窒素	NDS						
易分解性固形性有機物	CS	-R1B					
中窒素	NS	-δSR1B					
難分解性溶解性有機物	CDD	YCR1B					
中窒素	NDD	YC δSR1B					
易分解性溶解性有機物	CD	(1-YC)R1B	-ffR2B			-ff α1NCR41B	-ff α2NCR42B
(非阻害性) 中窒素	ND	(1-YC) δSR1B	-δDffR2B			-δDff α1NCR41B	-δDff α2NCR42B
阻害物質	CI		-(1-ff)R2B			-(1-ff) α1NCR41B	-(1-ff) α2NCR42B
中窒素	NI		-δI(1-ff)R2B			-δI(1-ff) α1NCR41B	-δI(1-ff) α2NCR42B
活性炭中阻害性物質	ACCI						
NH ₄ ⁺ -N	NA		{ff δD+(1-ff) δI - γCNY1}R2B	-R31B	-Y22R32B	{ff δD+(1-ff) δI - γCNY31} α1NCR41B	{ff δD+(1-ff) δI - γCNY32} α2NCR42B
ゼオライト中NH ₄ ⁺ -N	ZNA						
NO ₂ ⁻ -N	NO2			(1-Y21)R31B	-R32B	-R41B	+R42B
NO ₃ ⁻ -N	NO3				R32B		-R42B
浮遊性他栄養性細菌	BH						
中窒素							
付着性他栄養性細菌	XH		Y1R2B			Y31 α1NCR41B	Y32 α2NCR42B
中窒素			γCNY1R2B			γCNY31 α1NCR41B	γCNY32 α2NCR42B
浮遊性NH ₄ ⁺ -N酸化菌	BA1						
中窒素							
付着性NH ₄ ⁺ -N酸化菌	XA1			γNCY21R31B			
中窒素				Y21R31B			
浮遊性NO ₂ ⁻ -N酸化菌	BA2						
中窒素							
付着性NO ₂ ⁻ -N酸化菌	XA2				γNCY22R32B		
中窒素					Y22R32B		
合計	C	0	-(1-Y1)R2B	γNCY21R31B	γNCY22R32B	-(1-Y31) α1NCR41B	-(1-Y32) α2NCR42B
	N	0	0	0		-R41B	
			CO ₂ として	CO ₂ から	CO ₂ から	CO ₂ として ガス化	CO ₂ として

状態変数	記号	R5B mgCOD/(gM・h)	R61B mgCOD/(gM・h)	R62B mgCOD/(gM・h)	R7B mgCOD/(gM・h)	R81B mgCOD/(gM・h)	R82B mgCOD/(gM・h)	R9 mgCOD/(gM・h)	R10 mgN/(gM・h)
難分解性固形性有機物	CDS	(1-A1) ξ 1R5B	(1-A2) ξ 2R61B	(1-A3) ξ 3R62B					
中窒素	NDS	γ CN(1-A1) ξ 1R5B	γ CN(1-A2) ξ 2R61B	γ CN(1-A3) ξ 3R62B					
易分解性固形性有機物	CS	A1 ξ 1R5B	A2 ξ 2R61B	A3 ξ 3R62B					
中窒素	NS	γ CNA1 ξ 1R5B	γ CNA2 ξ 2R61B	γ CNA3 ξ 3R62B					
難分解性溶解性有機物	CDD								
中窒素	NDD								
易分解性溶解性有機物	CD								
(非阻害性) 中窒素	ND								
阻害物質	CI							-R9	
中窒素	NI							- δ IR9	
活性炭中阻害性物質	ACCI							R9	
NH ₄ ⁺ -N	NA	γ CN(1- ξ 1)R5B	γ CN(1- ξ 2)R61B	γ CN(1- ξ 3)R62B					-R10
ゼオライト中NH ₄ ⁺ -N	ZNA								R10
NO ₂ ⁻ -N	NO2								
NO ₃ ⁻ -N	NO3								
浮遊性他栄養性細菌	BH				R7B				
中窒素					γ CNR7B				
付着性他栄養性細菌	XH	-R5B			-R7B				
中窒素		- γ CNR5B			- γ CNR7B				
浮遊性NH ₄ ⁺ -N酸化菌	BA1					R81B			
中窒素						γ CNR81B			
付着性NH ₄ ⁺ -N酸化菌	XA1		-R61B			-R81B			
中窒素			- γ CNR61B			- γ CNR81B			
浮遊性NO ₂ ⁻ -N酸化菌	BA2						R82B		
中窒素							γ CNR82B		
付着性NO ₂ ⁻ -N酸化菌	XA2			-R62B			-R82B		
中窒素				- γ CNR62B			- γ CNR82B		
合計	C	-(1- ξ 1)R5B	-(1- ξ 2)R61B	-(1- ξ 3)R62B	0	0	0	0	0
	N	0	0	0	0	0	0	0	0
		CO ₂ として	CO ₂ として	CO ₂ として					

第3節 モデルの検証

検証は、第2章で行った生物ゼオライトの再生実験、C/N比の影響把握実験について、また乾燥工程廃水を用いた実験では、第4章でのケースBのRun B-2からRun B-6までのRunについて検証を行った。この結果について図5-2から図5-4にシミュレーション結果と実データを対比させて示す。図5-2では、生物ゼオライトの再生実験時の各態窒素濃度の計算結果および実験値を示したものであり、初期アルカリ度投入量が異なる実験条件でのものである。各々のケースともに初期から酸化態窒素は実験値と計算値がよく一致することが示されており、特にアルカリ度が枯渇する条件下では、硝化が抑制されるもののイオン交換反応による H^+ の吸着により、硝化が進行すること、さらに実験開始12日目にアルカリ度を添加したが、これによりpHが中性域以上に回復され、再度再生がなされていることがよくシミュレートされている。硝酸性窒素、亜硝酸性窒素に関してそれらの挙動についてよくシミュレートされている。またアンモニア性窒素に関しては、比較的計算値が高いものの、傾向がよくシミュレートされていることが分かる。図5-3にはC/N比の影響把握実験に対するシミュレーション結果と実験結果を示す。

C/N比と見かけの硝化速度の関係およびアンモニア除去速度の関係についても、シミュレーション結果は実験値によく一致する結果となっている。

以上は人工廃水を用いた生物ゼオライト反応器での処理実験結果であるが、次に、生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器を用いた乾燥工程廃水処理実験結果とそれらのシミュレーション結果を図5-4に示す。ここで流入水質が大きく変動していたために、数値モデルを実行するにあたり流入水質は、実測値間のデータを直線で補間した値を採用し、

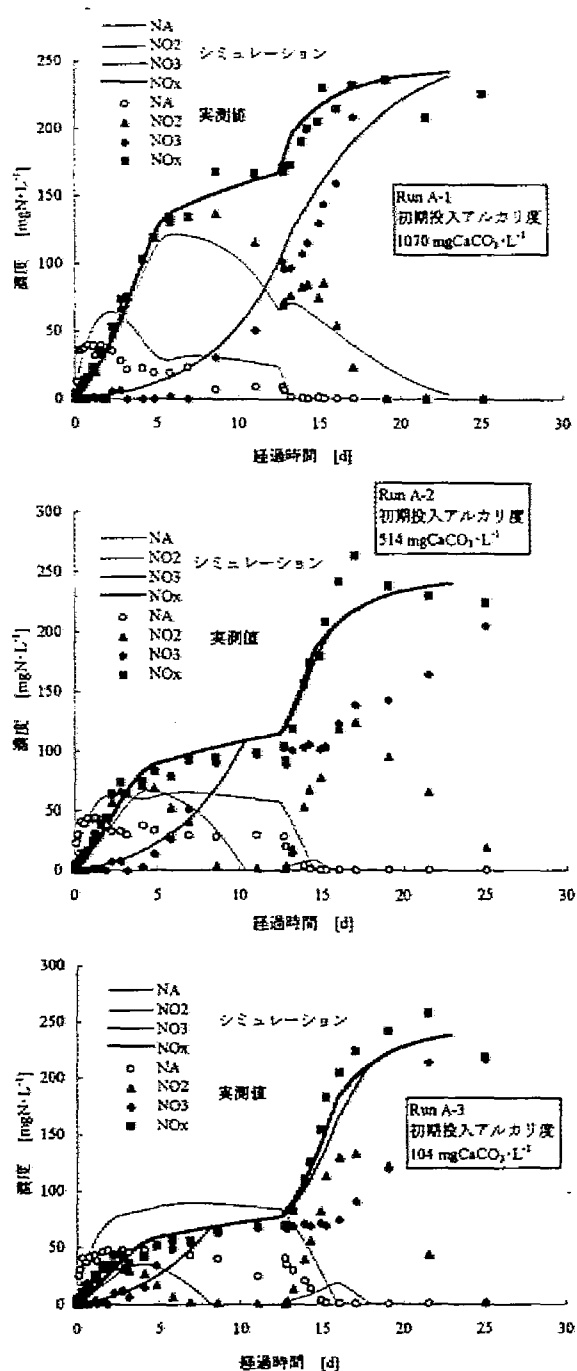


図5-2 生物ゼオライトの再生実験結果とシミュレーション結果

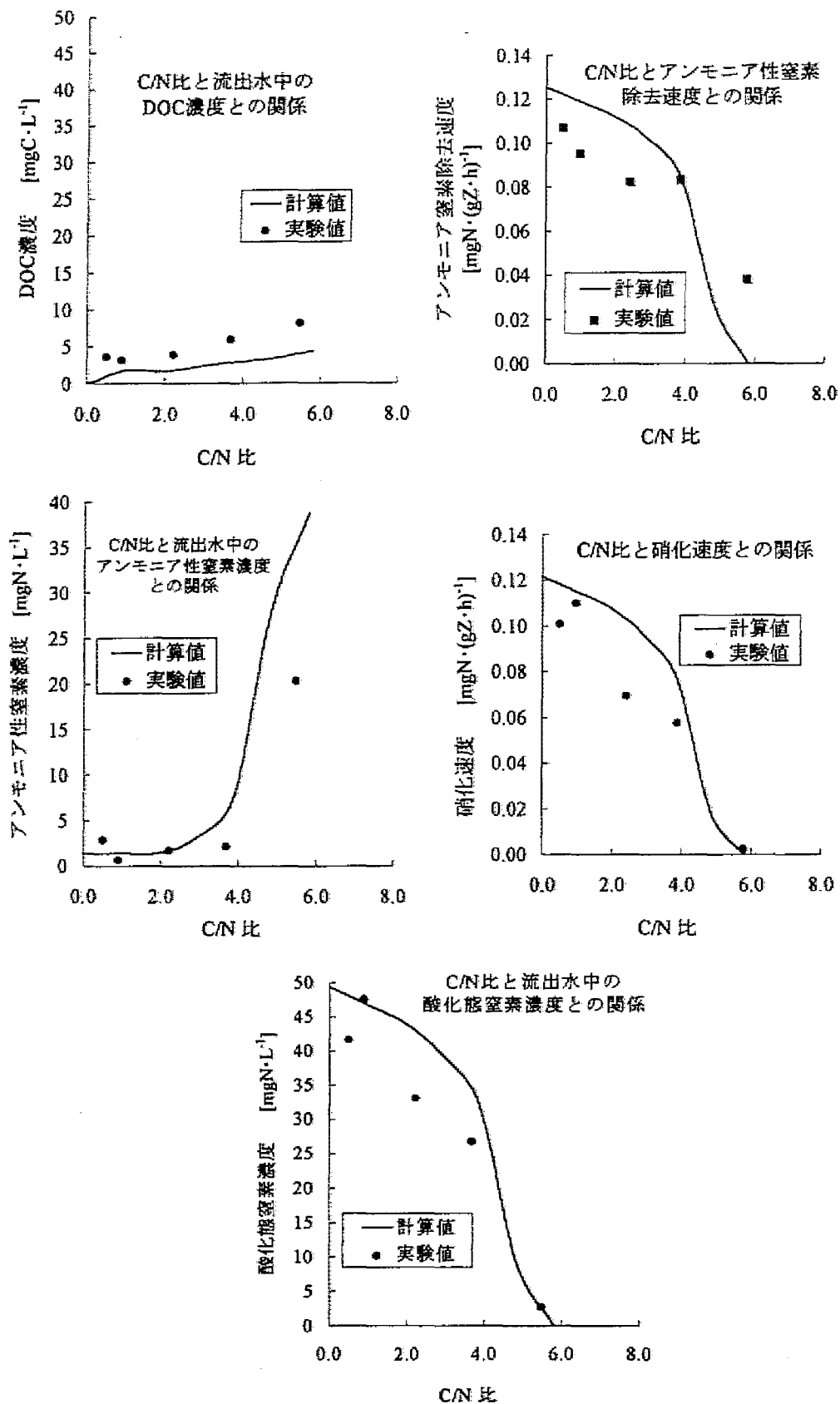


図5-3 (a) モデルの検証
(C/N比の影響把握実験)

その値を用いて連続的に反応器に流入させるものとした。DOC成分は、ほぼ良好に除去されていること計算されており、各態窒素の挙動についても、流入水質が補間値であること

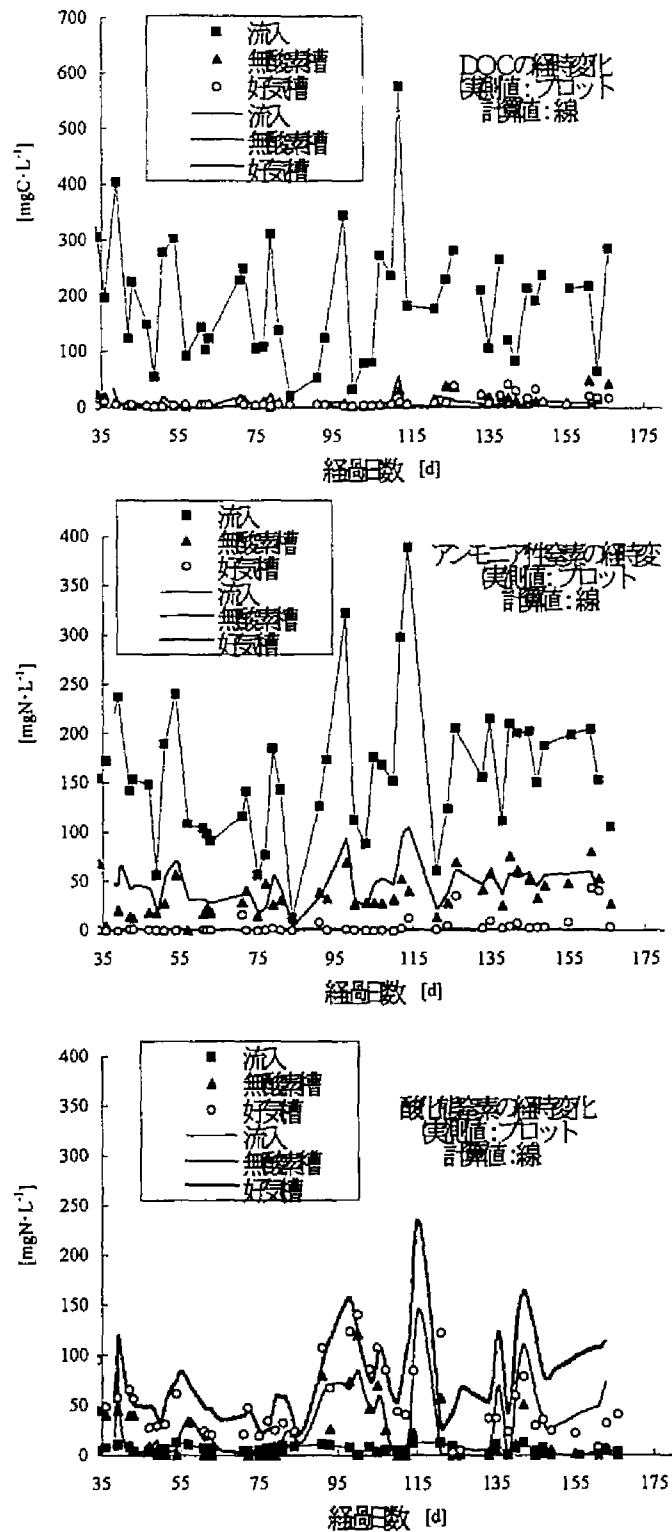


図5-4 モデルの検証(乾燥工程廃水処理時)

を考慮すると、計算値と実測値はおおむねよく一致していることが示されている。本研究で用いた各係数の値は化学量論的に得られる値、および一般に知られている値、また実際のプラントや回分実験で得られた値を採用しており、本研究のモデルで示される除去特性

の傾向および数値、機構については、これらの実験を通じて妥当なものであると判断される。

第4節 最適設計因子と操作因子に関する検討

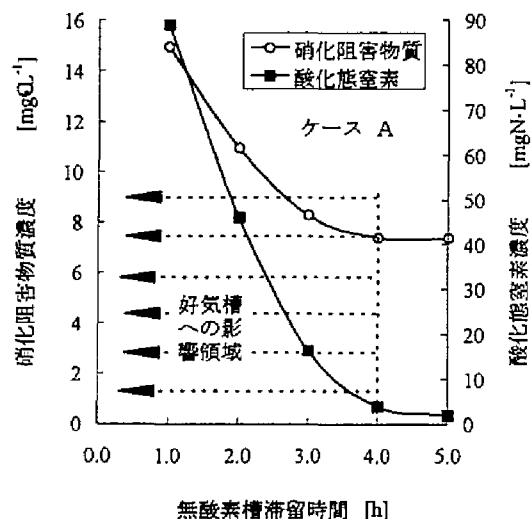
生物活性炭、生物ゼオライト反応器では、各反応槽の、担体投入量、担体投入比率をいかに組み合わせるかが問題となる。ここでは、第4章でのケースAでの運転条件と同じ生物活性炭反応器での活性炭投入率を4.5%、生物ゼオライト反応器でのゼオライト投入率を11%とした場合での乾燥工程廃水の処理を想定し、流入水質を表5-6としたときに、各反応槽での滞留時間の比率をどの程度変化しうるものかを考察することにした。すなわち、生物ゼオライト反応器の水理学的滞留時間を、硝化処理が十分になされと考えられる10時間に固定し、かつ硝化液循環流量を反応器への流入水の300%と仮定して、生物活性炭反応器の滞留時間を順次短くするケース(ケースA)、また同様に生物活性炭反応器の水理学的滞留時間を、脱窒処理が十分になされうると考えられる10時間に固定し、同じく硝化液循環プロセスにおいて生物ゼオライト反応器の滞留時間を順次短くするケース(ケースB)の2ケースを設定し、それらの模擬実験での定常状態での処理結果から、生物活性炭、生物ゼオライト結合型反応器の処理の最適組み合わせについて検討することとした。

この結果を図5-5に示す。図の上段より好気槽滞留時間が一定で、無酸素槽滞留時間を変化させた場合には、無酸素槽における滞留時間が、4時間以下になると脱窒を完全になし得ず、酸化態窒素の残存が観察されはじめ、それに伴い有機物除去率も低下し、硝化阻害物質の残存が生ずる結果となることが示されている。また図の下段より、無酸素槽滞留時

表 5-6 流入水質

成分	濃度
易分解性溶解性有機物	800 $\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$
易分解性溶解性有機物中窒素	25 $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$
硝化阻害物質	80 $\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$
アンモニア性窒素	200 $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$
硝酸性窒素	2 $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$
亜硝酸性窒素	2 $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$

好気槽内滞留時間一定時[10h] 時の、無酸素槽内中の硝化阻害物質濃度、酸化態窒素濃度



無酸素槽内滞留時間一定[10h] 時の、好気槽内のアンモニア性窒素濃度、酸化態窒素濃度

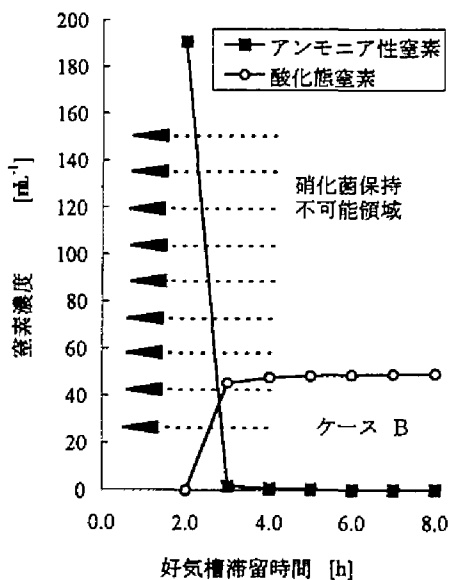


図 5-5 計算結果

間を10時間とし、好気槽滞留時間を変化させたケースについては、好気槽滞留時間が4時間までは、良好な硝化処理がなされることが示されて

表 5-7 運転条件

	生物活性炭反応槽	生物ゼオライト反応槽
担体投入率 [%V/V]	4.5	11
滞留時間 [h]	10	10
硝化液循環水量 [循環水量/流入水量]	300 [%]	
水温 [°C]	30	30

いるが、3時間ではアンモニア性窒素の増加が観察され、2時間以下では、硝化をなし得ないことが示されている。以上の結果より安定した処理を行うためには、好気槽での処理が十分になされる条件では、無酸素槽の滞留時間を4時間まで短縮しうることを、また無酸素槽での脱窒処理が十分になされる条件においては、好気槽の滞留時間を4時間まで短縮しうることを示され、またこれらの結果から、担体投入率を無酸素槽で活性炭投入率を4.5%、好気槽でゼオライト投入率を11%とした場合には滞留時間比が1:1に設定ときに最も安定した処理が行えるものと考えられる。

また、反応器の処理の安定性の観点からの、活性炭の硝化阻害物質吸着効果ならびにゼオライトのアンモニア性窒素吸着効果を把握する目的で、両者の吸着能がないケースを仮想的に設定し、濃度流入廃水の濃度負荷変動を生じせしめたときに、その応答にどのような差異が生じうるかを模擬実験した。すなわち、表5-6に示される水質組成の廃水を表5-7に示す運転条件で定常的に良好に処理しているときに、ステップ応答的に流入水質の3倍の濃度の廃水が約10日間流入したときの応答について数値計算を行うこととした。

この結果について無酸素槽内でのDOCの経時変化を図5-6の上段に、硝化阻害物質の経時変化を下段に示す。また好気槽内での酸化態窒素の経時変化を図5-7の上段に、好気槽内でのアンモニア性窒素の経時変化を下段に示す。吸着能の存在する場合には好気槽でのアンモニア性窒素濃度が一時的に上昇するものの、硝化阻害物質は無酸素槽で活性炭に吸

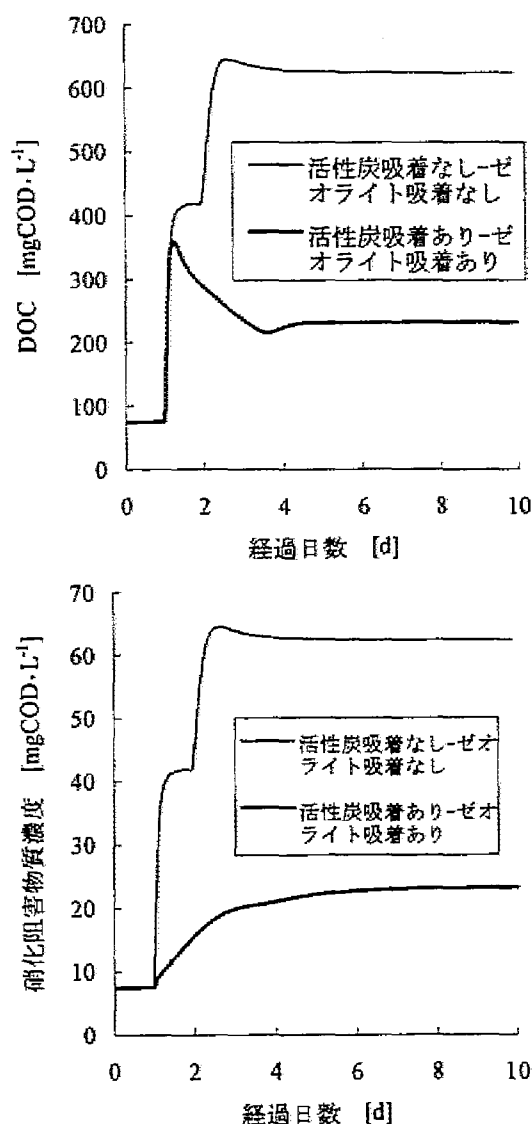


図5-6 計算結果 (無酸素槽)

着除去され好気槽部分への流入は低く押さえられ、硝化が回復することが示されている。しかしながら、吸着効果のないケースにおいては、濃度が3倍以上の負荷が生じたケースにおいては、高濃度の硝化阻害物質の好気槽への流入が生じることと、好気槽でのアンモニア性窒素濃度の上昇が急激であることがあいまって、硝化反応が抑制され、結果的には2日時点で系が破壊される結果となった。これらの結果より、生物活性炭・生物ゼオライト反応器での硝化阻害物質除去能の効果が示されることがわかる。生物活性炭への酸化態窒素負荷率が $7.5 \text{ mgN} \cdot (\text{gGAC} \cdot \text{d})^{-1}$ 、生物ゼオライトへのアンモニア性窒素負荷率が $2.5 \text{ mgN} \cdot (\text{gZ} \cdot \text{d})^{-1}$ である時に、3倍の濃度負荷が加えられたときにおいても、生物活性炭、生物ゼオライト反応器の吸着作用より、安定した処理が可能であることが示された。

第5節 結語

本章では、生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器による硝化阻害物質を含む、有機物ならび窒素の除去機構のモデル

化を試みるとともに、その数理モデルを用いて操作因子の検討を試みた。本章で得られた主な結論は、以下の通りである。

- 1) 有機物除去、硝化、脱窒、および関連する微生物の増殖を組み込んだモデルに加え、微生物の存在形態(付着微生物、浮遊微生物)や活性炭の硝化阻害物質の吸着、ならびにゼオライトのアンモニア性窒素吸着を結合したモデルを作成した。このモデルは微生物付着担体上の混雑効果を考慮することで、流入C/N比の増加に対する硝化率およびアンモニア性窒素負荷率の低下や、ゼオライトの生物学的再生などの生物ゼオライト処理機構を説明、再現しうることが、人工廃水を用いた回分実験、ならびに連続処理実験での処理結果データとの比較により検証された。
- 2) このモデルは、生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器での乾燥工程廃水の処理特性を再現しうることが、連続実験での処理データとの比較より検証された。
- 3) このモデルを用い、活性炭投入率を4.5%、ゼオライト投入率を11%とし、硝化液循環率を300%としたときの、生物活性炭反応器、生物ゼオライト反応器の最適な水理学的滞留

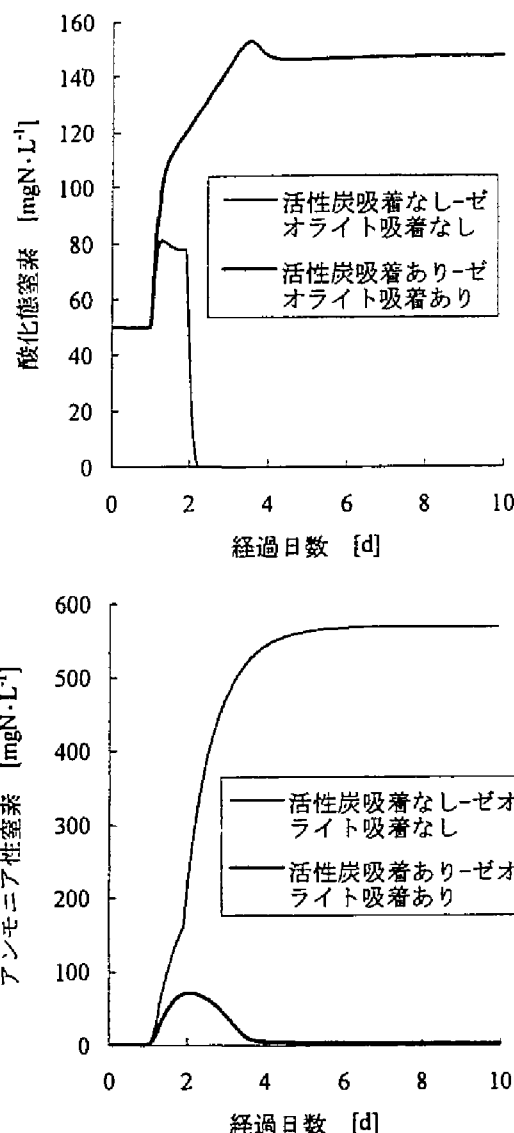


図5-7 計算結果 (好気槽)

時間の組み合わせの比は、1:1であることが数値計算より示された。

4)また、活性炭投入率を4.5%、ゼオライト投入率を11%とし、硝化液循環率を300%としたときに、生物活性炭への酸化態窒素負荷率が $7.5 \text{ mgN} \cdot (\text{gGAC} \cdot \text{d})^{-1}$ 、生物ゼオライトへのアンモニア窒素負荷率が $2.5 \text{ mgN} \cdot (\text{gZ} \cdot \text{d})^{-1}$ である時に、3倍の濃度負荷が加えられたときにおいても、生物活性炭、生物ゼオライト反応器の吸着作用より、安定した処理が可能であることが示された。

第5章 引用・参考文献

- 1) 宗宮功、津野洋、野村和弘、笹井晋一:活性汚泥法における有機物除去および硝化特性の動力学モデル化に関する研究 :下水道協会誌、論文集 Vol.37 No.316
- 2) 津野洋、宗宮功、山田登志夫、西村文武:単一槽高負荷脱窒素反応器のモデル化と操作因子に関する研究 土木学会論文集 No.503/II2-29,pp149-158,1994
- 3) John C. Kissel:Numerical Simulation of Mixed-Culture Biofilm , Journal of Environmental Engineering , Vol.110 No.2, April,1984
- 4) A.C. Anthonisen,R.C.:Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid : Journal WPCF Vol.4 8, No.5, pp.835-853 ,1976.
- 5)西留清、楠田哲也、渡辺義公:半水没型回転円板付着生物膜内基質濃度と膜の動的変化のシミュレーション 第28回衛生工学研究討論会講演集,1992)
- 6) A.C.Anthonisen,R.C.:Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid : Journal WPCF Vol.4 8, No.5, pp.835-853 ,1976.
- 7) R.Pearl and L.J.Reed,Proc.Naff.Acac.Sci(Wash) Vol. 6 p275 (1920)
- 8) 津野洋、宗宮功、西村文武、楠田浩雅、渡辺尚之 : 凝集沈殿・付着微生物処理法のモデル化と処理特性に関する研究 環境工学研究論文集第31巻 1994
- 9) 津野洋、宗宮功、渡辺尚之、松本信行: ポリウレタンフォーム付着微生物反応器による都市下水のBOD除去及び硝化に関する研究 下水道協会論文集 Vol.30 No.357 pp.41-50 (1993)
- 10) R.Pearl and L.J.Reed,Proc.Naff.Acac.Sci(Wash) Vol. 6 p275 (1920)
- 11) IAWPRC : Activated sludge model No.1 : Scientific and technical reports No.1 (1986)
- 12) U.S.EPA : Process design manual for nitrogen control. (1975)

第6章 結論

本研究では、硝化阻害物質、およびアンモニア性窒素を高濃度に含有する廃水の処理法として、従来アンモニア性窒素の吸着剤として用いられてきたゼオライトならびに疎水性有機物質等の吸着剤として用いられていた活性炭を、反応器中で吸着剤として用いると同時に微生物付着担体として活用し、物理化学的吸着機構と生物学的硝化脱窒機構の双方を同一反応器内で作用させる生物活性炭・生物ゼオライト処理法のプロセスの構築を試み、その設計・操作因子について検討した。

本章では、本研究において得られた主な結論をまとめて述べる。

第2章では、生物ゼオライト反応器によるアンモニア性窒素の処理特性を回分式実験で把握するとともに、連続通水処理への適用性の検討と反応機構についての考察を行った。得られた主な成果は以下のとおりである。

- (1)アンモニア性窒素のゼオライトへの吸着の主な機構は陽イオンの交換反応であるがその吸着平衡はフロイントリッヒの吸着等温式で示すことができ、その実験式を提示した。
- (2)ゼオライトをイオン交換体および硝化菌付着担体として用いた反応器により、アンモニア性窒素の吸着と硝化を同時に行わしめることができ、固相中のアンモニア性窒素は硝化菌の働きにより酸化態窒素の形として液側に完全に放出（生物学的再生）できること、ならびに生物学的再生後のゼオライトの吸着能は完全に回復されることが示された。
- (3)ゼオライトへのアンモニア性窒素の吸着と、生物学的再生はイオン交換反応であることが、陽イオン収支により示された。また硝化活性が高い時にはアンモニア性窒素の脱着速度も大きく、硝化活性がアルカリ度枯渇等の影響で低下するにつれ脱着速度も低下することから、生物学的再生は、液相とゼオライト固相間のアンモニアのイオン平衡が生物学的硝化作用によりゼオライト表面付近の液相中のアンモニア性窒素濃度が低下することで変化し、固相からのアンモニア性窒素の移行を引き起こしたため、なされたものと考えられる。
- (4)アルカリ度が枯渇する条件下においても、ゼオライトのイオン交換作用によるpH緩衝作用により、硝化による生物学的再生は進行することが示された。しかし硝化速度は、アルカリ度が十分な条件下でのものに比して1/10となることから、良好な硝化、生物学的再生を行わしめるためにはアルカリ度を十分に添加する必要がある。
- (5)連続通水処理実験において硝化の十分な発現には、運転開始後15日かかることが示された。硝化発現までに、アンモニア性窒素がゼオライトに吸着除去されるように、単位ゼオライト当りの流入アンモニア性窒素負荷率を決定すれば、スタートアップ時から良好なアンモニア性窒素除去を行うことが可能である。
- (6)連続通水処理実験においては、アルカリ度が十分に存在する場合には、アンモニア性窒素負荷率が $0.15\text{mgN}\cdot(\text{gゼオライト}\cdot\text{h})^{-1}$ 程度となるまで90%以上の除去が可能となる。この時のアンモニア性窒素除去速度は、ゼオライト体積あたりにすると $0.25\text{mgN}\cdot(\text{cm}^3\cdot\text{h})^{-1}$ となり、他の担体を用いた従来の研究で知られる担体あたりの硝化速度よりも大きな値であること

が示され、ゼオライトは良好な微生物(硝化菌)付着担体となることが示された。

(7)連続通水処理実験においても、濃度変動に対してはゼオライトのアンモニア性窒素吸着による緩衝作用が働くことや、硝化活性を高めるとゼオライトの生物学的再生がなされることが陽イオン収支をとることで確認された。負荷変動が大きいほどこの緩衝作用が大きく作用するものと考えられ、特に高濃度アンモニア性窒素含有廃水の処理に有効であると考えられる。

(8)単位ゼオライト量あたりのケルダール性窒素負荷率が $100 \mu\text{gN} \cdot (\text{gゼオライト} \cdot \text{h})^{-1}$ 程度である場合は、廃水のC/N比が4までの範囲ならばゼオライト上へ硝化菌が十分に付着でき、他栄養性細菌との競合による活性の低下は生じず、アンモニア性窒素が十分に除去されることが示された。しかしC/N比が4を越えると、硝化菌と他栄養性細菌との間で競合が生じ、硝化菌の付着増殖量が減少し、硝化ならびにアンモニア性窒素の除去能力が低下することが示された。良好な硝化活性を維持するためには、硝化槽での有機物負荷を小さくし、他栄養性細菌の付着量が多くならないようにする必要がある。

第3章では、硝化阻害物質を含有した高濃度アンモニア性窒素含有廃水例として汚泥の溶融処理法の前処理である汚泥乾燥工程の際に発生する乾燥工程廃水を取り上げ、この廃水の有機物除去ならびに硝化を目的として、廃水の硝化阻害性を把握し、その除去法として活性炭処理法の効果について検討するとともに、活性炭を担体とした流動床反応器を用いて、その除去特性ならびに流動床型反応器の設計操作因子について検討を行った。得られた主な成果は以下のとおりである。

(1)乾燥工程廃水には、硝化阻害物質が含まれるが、活性炭吸着処理による除去が可能であり、また生物分解が可能であること、硝化活性への阻害形態が一過性のものであることが示された。

(2)この硝化阻害特性をふまえ、GC-MS分析等を行い乾燥工程廃水含有物質の検出・定量と検出された物質の硝化阻害性を検討した結果、乾燥工程廃水での硝化阻害はパラメチルフェノール(p-クレゾール)によるものと考えられる。

(3)乾燥工程廃水処理に粒状活性炭流動床型反応器を適用した結果、槽内の溶存酸素濃度が $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上存在する条件下では水温 30°C 、pH8-9の条件下では、 $16\text{mgC} \cdot (\text{gGAC} \cdot \text{d})^{-1}$ 以下のDOC負荷率で90%以上のDOC除去率が得られる。

(4)水温 30°C 、pH8-9の条件下では、槽内の溶存酸素濃度を $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上とし、DOC負荷率が $10\text{mgC} \cdot (\text{gGAC})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であれば、TKN負荷率が $5\text{mgN} \cdot (\text{gGAC} \cdot \text{d})^{-1}$ 以下の時には90%以上の硝化率を達成しうるが、反応器のDOC濃度は $40\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下で運転されることが必要である。

第4章では、汚泥乾燥工程廃水を対象に生物活性炭反応器および生物ゼオライト反応器を組み合わせた処理法による処理特性と安定処理成績を得るための操作因子についての検討を試みた。また、生物量や活性についての考察も試みた。本章で得られた主な成果は以下のとおりである。

- (1)乾燥工程スクラバー廃水中の有機物ならびに窒素除去を行うにあたり、本処理法は、硝化阻害物質を活性炭に吸着除去させることができかつゼオライトのアンモニア性窒素吸着による液中のアンモニア性窒素濃度を低く保持することにより硝化菌の活性を高く維持することが可能で、また担体に保持することが可能であることから有用な方法である。
- (2)生物活性炭および生物ゼオライト槽での生物学的変換は、担体付着微生物による処理の寄与が浮遊微生物のそれに比し大きく、
- (3)単位ゼオライトあたりのアンモニア性窒素負荷率が $3\sim 4\text{mgN}\cdot(\text{gZ}\cdot\text{d})^{-1}$ まではほぼ完全に硝化をなしうることを示されている。また酸化態窒素負荷率が $7\text{mgN}\cdot(\text{gGAC}\cdot\text{d})^{-1}$ の範囲までは、酸化態窒素負荷率に対する有機物の比が2以上のケースにおいて90%以上の窒素除去が得られることが示されている。すなわち本研究の対象廃水である乾燥工程廃水の場合には、粒状活性炭および、ゼオライト投入率が、4.5%および11%の場合にはHRTが16時間、反応器内の水温が 30°C のケースにおいて、安定した処理が得られる。
- (4)溶解性有機炭素負荷率は、無酸素槽において $18\text{mgC}\cdot(\text{gGAC}\cdot\text{d})^{-1}$ まで上昇させうる。
- (5)無酸素槽でのORPの低下は、後続の好気槽での硝化活性に影響を与えうることが示されており、硝化の活性維持の観点から、好ましくないと考えられる。
- (6)ミクロビウレット法でのタンパク質の測定により、活性炭およびゼオライトの両付着微生物の定量が可能となる。また前処理として20kHz、90wの条件下で30秒以上の超音波破碎が有効である。
- (7)無酸素槽での活性炭付着微生物量は、 $4\sim 14\text{mgSS}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{活性炭}\cdot\text{d}^{-1}$ であり、好気槽でのゼオライト付着微生物は $1\sim 6\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ゼオライト}\cdot\text{d}^{-1}$ の範囲内であった。これらはSS換算で各々 $8.5\sim 30\text{mgSS}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{活性炭}\cdot\text{d}^{-1}$ 、ゼオライトで $2.1\sim 13\text{mgSS}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ゼオライト}\cdot\text{d}^{-1}$ となる。担体(体積)投入率10%とすると、1L中に活性炭は110g、ゼオライトは170g投入することとなり、このとき反応槽内の微生物濃度は活性炭投入反応器において $940\sim 3300\text{mgSS}\cdot\text{L}^{-1}$ 、およびゼオライト投入反応器で $360\sim 2200\text{mgSS}\cdot\text{L}^{-1}$ の微生物が存在することとなる。担体投入により、微生物の高濃度集積化が可能になることが示されている。
- (8)ゼオライトのアンモニア性窒素吸着作用により、濃度変動に対する安定性が示された。また、このアンモニア性窒素吸着は、回分実験により求められたゼオライトの等温吸着線に従ってなされることが好気槽回りの物質収支により示された。反応器の設計に際して、等温吸着線を用いて、模擬計算を行うことの妥当性が示されている。

第5章では、生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器による硝化阻害物質を含む、有機物ならびにアンモニア性窒素の除去機構のモデル化を試みるとともに、その数理モデルを用いて操作因子の検討を試みた。本章で得られた主な結論は、以下のとおりである。

- (1) 有機物除去、硝化、脱窒、および関連する微生物の増殖を組み込んだモデルに加え、微生物の存在形態(付着微生物、浮遊微生物)や活性炭の硝化阻害物質の吸着、ならびにゼオライトのアンモニア性窒素吸着を結合したモデルを作成した。このモデルは微生物付着担体上の混雑効果を考慮することで、流入C/N比の増加に対する硝化率、アンモニア性窒素負荷率の低下や、ゼオライトの生物学的再生などの生物ゼオライト処理機構を説明、再現しうることが、人工廃水を用いた回分実験、ならびに連続処理実験での処理結果データ

との比較により検証された。

(2)このモデルは、生物活性炭・生物ゼオライト結合型反応器での乾燥工程廃水の処理特性を再現しうることが、連続実験での処理データとの比較より検証された。

(3)このモデルを用い、活性炭投入率を4.5%、ゼオライト投入率を11%とし、硝化液循環率を300%としたときの、生物活性炭反応器、生物ゼオライト反応器の最適な水理学的滞留時間の比の組み合わせは、1:1であることが数値計算より示された。

(4)また、活性炭投入率を4.5%、ゼオライト投入率を11%とし、硝化液循環率を300%としたときに、生物活性炭への酸化態窒素負荷率が $7.5 \text{ mgN} \cdot (\text{gGAC} \cdot \text{d})^{-1}$ 、生物ゼオライトへのアンモニア窒素負荷率が $2.5 \text{ mgN} \cdot (\text{gZ} \cdot \text{d})^{-1}$ である時に、3倍の濃度負荷が加えられたときにおいても、生物活性炭、生物ゼオライト反応器の吸着作用より、安定した処理が可能であることが示された。

硝化阻害物を含む廃水からの安定した窒素除去のために、本処理法を適用するにあたり、あらかじめ処理対象廃水の有機物濃度、硝化阻害物質濃度とそのタイプ(生物分解性、活性炭吸着性)、および窒素濃度とその組成をもとに、設計段階で好気槽において硝化菌が他栄養性細菌との競合による影響を受けない範囲でのC/N負荷率となるか、あるいは無酸素槽において、脱窒のための水素供与体として必要な有機物が確保されるか、必要であれば有機物の必要添加量を算出し、硝化脱窒に適切なC/N負荷率比を設定する必要がある。そのうえで濃度変動範囲をもとに、上述した安定した処理が可能な単位担体量当たりの負荷率を設計因子として適用することが可能となる。またそれらの操作にあたっては、適切なpH範囲を確保するとともに、反応槽内でのORPについても制御を行う必要がある。

以上により、本研究では、従来吸着剤として用いられてきた活性炭、ならびにゼオライトを付着微生物反応器の微生物付着担体として活用し、特に硝化細菌に阻害性を示すといわれる高濃度アンモニア性窒素、硝化阻害物質含有廃水の窒素除去法についての検討を行った。

今後、水域環境保全、水資源保全の必要性がますます求められ、廃水からの栄養塩除去の要求が高まる中で、廃水からの安定した窒素除去技術への要求は現在よりもさらに高まるものと考えられる。その中で生物学的窒素除去に加え物理化学的処理機構を取り入れることにより、硝化阻害性のある廃水の安定した処理を可能なものとする本処理法の開発、ならびにその操作因子の提示は、工学的に重要であると考えられる。

なお、本研究では処理に関与する微生物として大きく他栄養性細菌と自栄養性細菌(硝化菌)に大別し取り扱ったが、実際には細菌のみならず原生動物などの真核生物をも含む複雑な生物相を形成することや、他栄養性細菌相においても廃水の性状等により影響を受ける。ここでは処理対象実廃水として汚泥乾燥工程廃水を採用したが、他の硝化阻害物質を含有する産業廃水への拡張とその設計法・操作法の具体化が、今後の課題の一つとして挙げられる。また、硝化阻害物質含有廃水あるいは高濃度アンモニア性窒素含有廃水処理時には亜硝酸化が生じやすいが、このことと脱窒時での亜酸化窒素生成との関連が指摘されることがある。この観点からの処理特性の把握も今後の取り組むべき課題として挙げられる。そしてこの意味で安定した硝酸化を行わず観点から、本研究を意義づけることも重

要となる。

また、本研究では汚泥溶融プロセスからの廃水乾燥工程廃水を取り上げたが、下水道の整備やライフスタイルの欧米化が進行するにつれ、標準活性汚泥法を主とする現状の処理システムでは、汚泥発生量がさらに増大するものと考えられ、汚泥処理やそれらの過程で生ずる廃水の適切な処理が強く求められるものと考えられる。汚泥処理プロセスにおいては、現状では汚泥処理の際に生成した廃水まで考慮することが十分でないケースがあり、汚泥処理工程の返流水として水処理系の問題として対処されることが多い。しかしながらこれらの廃水は、生成時には濃度が高いものの熱をもっており、直接に処理すること、すなわち水処理系とは個別に処理することにより、有効利用できる可能性がでてくる。そして、水処理系への汚泥系返流水による負荷を軽減させることが可能となるものと考えられる。本処理法を適用することにより、個別処理を行う際に生じる高濃度アンモニア性窒素や、硝化阻害性の問題が解決可能となる。本研究をふまえ、汚泥処理系廃水の個別処理の検討を加えることも、汚泥処理ひいては廃水処理全体観点から重要な課題として挙げられる。

謝辞

本論文は、著者が京都大学工学部衛生工学科の修士課程、博士課程在学中に行った研究成果をとりまとめたものであります。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始熱心にご指導、ご鞭撻、ご助言を賜りました京都大学工学部教授 宗宮功博士に深く感謝致します。実験室や研究室でのゼミ等でいただきましたご助言により、研究の新しい展開、進展が数え切れないくらいありました。先生の柔軟な発想、新しいアイデアに目から鱗がおちる感を抱いたことが多々ありました。同時に、常に広い視点、新たな角度から研究を見つめ直すことの重要性を再確認することが幾たびもありました。重ねて深い謝意を表します。

京都大学工学部教授 寺島泰博士には、本論文の作成にあたり、懇切丁寧なご指導を頂きました。子細にわたるご示唆、ご助言に深く感謝致します。

京都大学工学部教授 武田信生博士には、本論文の作成、取りまとめにあたり、適切なご助言、励ましを頂きました。深い感謝を表します。

京都大学工学部助教授 津野洋博士には実験方法、解析方法など直接ご指導いただきました。また研究に対する姿勢、研究の厳しさそして研究の楽しさも同時に教えていただきました。先生の暖かいご指導、ご助言のおかげで本論文を完成することができました。深く感謝致します。

京都大学工学部講師 小野芳朗博士には研究室のゼミ等でしばしば本研究に関する有意義なご討議いただきました。深く感謝致します。

京都大学工学部助手 山田春美博士、宮田純先生には本研究に関する有意義なご討議をいただきますとともに、折にふれ暖かい励ましの言葉を頂きました。深く感謝致します。

京都大学工学部技官 河村正純先生には、電子顕微鏡をはじめ数多くの実験上のテクニック、分析方法等を教えていただきました。深い感謝の意を表します。

また、汚泥乾燥工程廃水処理実験遂行にあたりましては、株式会社クボタ、日本下水事業団大阪南エースセンターの方々にもいろいろとお世話になりました。特に株式会社クボタ上下水道プラント事業部汚泥焼却溶融部長 清水洽氏をはじめ、滝口秀則氏、岩部秀樹氏、脇田潮氏には、パイロットプラント実験やその手配また研究結果報告会等で大変お世話になりました。また現場での運転に際しまして、樋口茂氏には運転管理等あらゆる面でお世話になりました。研究の一段落を報告しますとともに深甚の謝意を表します。

そして水質工学研究室の方々にも本論文の作成に当たり多くのご助力を得ました。第2章では、西井祐子さん(現大阪府)、第3章と第4章は修士課程2年の高原伸兒氏とともに研究を進めてきました。特に高原伸兒さんには実験、解析等全面にわたりお世話になりました。また藤原拓さん、岡田昭彦さん、小浦克之さん、小島岳晴さん、水谷好洋さんの修士課程学生にもお世話になりました。その他にも、本研究の遂行および論文をまとめるにあたり、水質工学研究室の関係者、卒業生、現学生に多くのご助力を得ました。これら多くの皆様に厚くお礼を申しあげます。